



**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT**

ENTRADA EN FASE NACIONAL

25 Feb 2008

1) **SOLICITUD DE:**
☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2) **SOLICITANTE (71)**
Nombre: OMYA DEVELOPMENT AG
Dirección: 42 Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen, Suiza
Nacionalidad o domicilio: Oftringen, Suiza
Lugar de constitución: Suiza
Teléfono: **Fax:**
E. Mail:

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☐ NIT: ☐
C.E. ☐ OTRO ☐
Cual _____
NÚMERO _____

3) **REPRESENTANTE O APODERADO**
Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C.
Teléfono: 6181088 **Fax:** 6350824
E. Mail: info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN
C.C. ☒ NIT: ☐
C.E. ☐ OTRO ☐
NÚMERO: 41.654.882
TP: 20824 CSJ

4) **INVENTOR (ES) (72)**
Nombre: 1. BURI, Matthias; 2. SCHOELKOPF, Joachim; 3. KAESBERGER, Michael
Dirección: 1. Mätteliweg 20, CH-4852 Rothrist, Suiza; 2. Buechbühlstrasse 3, CH-8956 Killwangen, Suiza; 3. Schauensee 32, CH-6204 Sempach, Suiza
Nacionalidad o Domicilio: 1. Suizo, 2. Alemán; 3. Alemán

5) **PCT (86)**
Solicitud Internacional No. PCT/IB2006/001945 Fecha: Julio 11, 2006
Publicación Internacional No. WO2007/012935 A2 Fecha: Feb. 11, 2007

6) **Título (54)** PROCESO PARA DISPERSAR Y/O MOLER Y/O CONCENTRAR CARBONATO CÁLCICO EN UN MEDIO ACUOSO USANDO UNA SOLUCIÓN ACUOSA CON COMPUESTOS DE CIRCONIO

7) **Clasificación Internacional:** C08K 3/26

8) **PRIORIDAD**
☒ SI ☐ NO

33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
EP	JULIO 25, 2005	05076705.2

Comprobante de pago N°. 07-100,472 DE DICIEMBRE 10 DE 2007

10)

ANEXOS

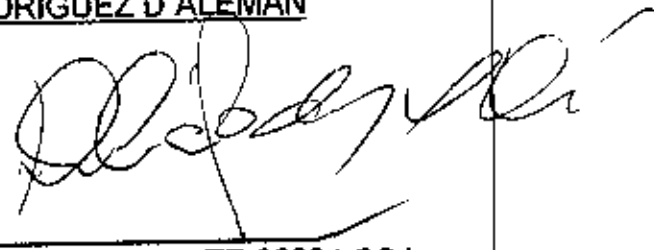
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 - 1. Reporte internacional de búsqueda
 - 2. Request, ISA /220
 - 3. Opinión escrita

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:


C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 100,472
FECHA : DICIEMBRE 10 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-736142-00000-0000

Fecha: 2007-12-26 15:45:00 Dep. 2020 NUESTRACIONE
Lra 12 PATENTACIÓN Lva 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 114

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	72394969	10/12/2007	32,420,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50004-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P. 1076

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
1 February 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/012935 A2

(51) International Patent Classification: Not classified

(21) International Application Number:
PCT/IB2006/001945

(22) International Filing Date: 11 July 2006 (11.07.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
05076705.2 25 July 2005 (25.07.2005) JP

(71) Applicant (for all designated States except US): **OMYA DEVELOPMENT AG** [CH/CH]; 42 Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **BURI, Matthias** [CH/CH]; Mätteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). **SCHOELKOPF, Joachim** [DE/CH]; Buchbühlstrasse 3, CH-8956 Killwangen (CH). **KAESSBERGER, Michael** [DE/CH]; Schauensee 32, CH-6204 Sempach (CH).

(74) Agent: **HESSANT, Eric**; Chez COATEX S.A.S., 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS TO DISPERSE AND/OR GRIND AND/OR CONCENTRATE CALCIUM CARBONATE IN AQUEOUS MEDIA USING AN AQUEOUS SOLUTION CONTAINING ZIRCONIUM COMPOUNDS

(57) Abstract: It is an object of the present invention to provide a process of manufacturing calcium carbonate-containing slurries, wherein said calcium carbonate-containing slurries are prepared by adding one or more zirconium compounds, and possibly one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents. An other object of the invention lies in calcium carbonate-containing slurries thus obtained, and dry calcium carbonate mineral pigments resulting from the drying of such slurries. A further object of the invention is the use of such slurries and such dry mineral pigments in paper manufacturing, plastic coatings, as fillers for plastics or for aqueous paint compositions and the like. Papers, paints and plastics containing such slurries and such dry pigments are also an object of the present invention.

WO 2007/012935 A2

PROCESS TO DISPERSE AND / OR GRIND AND / OR CONCENTRATE
CALCIUM CARBONATE IN AQUEOUS MEDIA USING AN AQUEOUS
SOLUTION CONTAINING ZIRCONIUM COMPOUNDS

5

It is an object of the present invention to provide a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry wherein said calcium carbonate-containing slurry is prepared by adding one or more zirconium compounds, and possibly one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

10

In a particular embodiment, this process is characterized in that it is a mixing process, wherein:

15

calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

20

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

25

In another embodiment, this process is characterized in that it is a grinding process, wherein:

30

calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is ground, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

35

or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is ground, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

In another embodiment, this process is characterized in that it is a dispersing process, wherein:

calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

In another embodiment, this process is characterized in that it is a concentrating process, wherein:

calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is concentrated, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an

aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is concentrated, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

- 5 In another embodiment, this process is characterized in that it is a dispersing process, wherein:

10 calcium carbonate in the form of a pigment cake, such as a filter-cake and / or a centrifuge cake and / or a cake obtained by a process of electro-concentration, said cake preferably having a moisture content above 20 % by dry weight of mineral matter, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

15 or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to a pigment cake such as a filter-cake and / or a centrifuge cake and / or a cake obtained by a process of electro-concentration, said cake preferably having a moisture content above 20 % by dry weight of mineral matter, and the resulting composition is mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

- 25 It is another object of the invention to provide a process of manufacturing a stable viscosity aqueous suspension and / or aqueous dispersion of calcium carbonate without the use of well-known phosphate dispersants, which are now suspected to be pollutants of the environment.

- 30 It is also an object of the present invention to provide a process of manufacturing a stable viscosity aqueous suspension and / or aqueous dispersion of calcium carbonate wherein the quantity of common polycarboxylates, such as polyacrylates or maleates and / or combinations thereof, is reduced when they are used as dispersants, since they are derived from petrochemicals that contribute to increase the "Total Organic Carbon" (TOC) in the atmosphere and the "Dissolved Organic Carbon" (DOC) in water. The
- 35

Kyoto Protocol, signed December 11th 1997, promotes the respect of the environment through stabilizing and reducing greenhouse gas emissions, mitigating climate change, and promoting sustainable development. The Kyoto Protocol recognizes the overwhelming importance of controlling and reducing greenhouse gas emissions which currently come primarily from industrial and transportation sources; the protocol further recognizes the corresponding opportunities to be gained through better management of carbon reservoirs and enhancement of carbon sinks in forestry and agriculture.

It is also an object of the invention to provide a process of manufacturing a stable viscosity aqueous suspension and / or aqueous dispersion of calcium carbonate which may exhibit a high solids content of more than 45 % by dry weight of mineral matter, possibly more than 65 % by dry weight of mineral matter, and possibly more than 78 % by dry weight of mineral matter, or which may allow a calcium carbonate-containing slurry issued from a mechanical and / or thermal reconcentration step subsequent to at least one step of dry and / or wet grinding without the use of dispersant and at low concentration in terms of dry matter (less than 40 % by dry weight of mineral matter), and optionally followed by an additional grinding step, to be concentrated to a high solids content form of more than 45 % by dry weight of mineral matter, possibly more than 65 % by dry weight of mineral matter, and possibly more than 78 % by dry weight of mineral matter.

It is also an object of the present invention to provide a process of manufacturing such stable aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate, possibly in a high solids content form, such aqueous suspensions and / or dispersions maintaining and / or enhancing the optical properties notably maintaining and / or increasing the opacity and / or the scattering coefficient of the final product, when used in such end-user formulations.

Aqueous suspensions and / or aqueous dispersions thus obtained are also an object of the present invention.

Another object of the present invention is the dry calcium carbonate mineral pigment obtained after drying said aqueous suspensions and / or aqueous dispersions.

Another object of the present invention is the use of said aqueous suspensions and / or aqueous dispersions and / or dry calcium carbonate mineral pigments, in paper

manufacturing and / or paper coatings and / or plastic coatings, as fillers for plastics or in aqueous paint compositions and the like.

A last object of the present invention is paper, plastics and paints containing such aqueous dispersions and / or aqueous suspensions and / or dry calcium carbonate mineral pigments.

Aqueous suspensions and / or aqueous dispersions and / or dry calcium carbonate mineral pigments of mineral matter are presently used in various applications and, especially when containing calcium carbonate as inorganic particulate material, they are notably used to produce compositions containing pigments or fillers, which can further be used in paper manufacturing and / or paper and / or plastic coatings, as fillers for plastics or in aqueous paint compositions and the like.

In order to maintain such slurries in stable form in terms of viscosity, and to avoid undesirable phenomena such as aggregation, flocculation or sedimentation during slurry manufacturing, transport or storage, the skilled man in the art knows that it is necessary to obtain stable aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of particulate material using dispersing and / or grinding aid agents. It is also well known that the choice of such dispersing and / or grinding aid agents may later influence some of the characteristic properties of the final products made based on these slurries; for instance, in the case of aqueous paint, paper or paper coating formulations, the state of the art includes documents concerning dispersing agents that enhance the optical properties of final products, such as opacity, gloss or the scattering coefficient.

US 5 043 017 and US 5 156 719 deal with finely divided calcium carbonate that is acid-stabilized through the use of a calcium-chelating agent, a conjugate base, such as polyphosphates and a weak acid, the latter being preferentially phosphoric acid, and a process in order to obtain such calcium carbonate and a paper containing such calcium carbonate.

These solutions do not comply with new requirements of the skilled man in the art, in terms of non-use of certain chemicals which are now considered as potential pollutants in waste waters and process waters, namely phosphate compounds. In fact, chemical products containing phosphates are currently subject to an increasing number of

g

restrictions. In the Spring of 2003, the European Union signed a Protocol on a Pollutant Release and Transfer Register. On October 7th 2004, the European Commission adopted a proposal for a Regulation for future reporting obligations: COM (2004) 634. Annex I of this proposal lists the industrial facilities and activities under consideration: the
5 mineral industry is mentioned on page 25 (underground mining and related operations, opencast mining). Annex II lists 90 products under consideration; on page 28 is mentioned phosphorus total.

In view of the above, the previous solutions disclosing the use of phosphates and above all of phosphoric acid can not be considered as relevant, efficient and useful for the
10 skilled man in the art.

As known for many years in the art, another solution to obtain stable suspensions of minerals matter is to use of acrylic homopolymers and/or acrylic copolymers with other water-soluble monomers. FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 127 388, EP 0 129 329, EP
15 0 542 644 disclose the use of such polymers exhibiting low molecular weights for this purpose. Although these various types of dispersing agents make it possible to obtain aqueous suspensions of finely divided mineral matter that are stable over time, they do not allow the subsequent suspension or redispersion of mineral matter in water, such as notably calcium carbonate, when issued from a mechanical and / or thermal
20 reconcentration step subsequent to a step of dry and / or wet grinding without the use of dispersant and at low concentration in terms of dry matter (< 40 % by dry weight), and optionally followed by an additional grinding step. Such low solid ground calcium carbonate, ground in aqueous suspension with using any dispersing and / or grinding aid agents are difficult to disperse to form high solids content suspensions.

25

Faced with this problem, the skilled man in the art knows WO 01 48093 that teaches the selection of homopolymers of acrylic acid and / or water soluble copolymers of acrylic acid with a high molecular weight (corresponding to viscosity indexes ranging from 0.08 to 0.80). Another solution is proposed in EP 0 850 685, which discloses the use of
30 a water soluble copolymer of acrylic acid and maleic acid, in a certain ratio, and according to a certain molecular weight

However, the above-mentioned polymers and copolymers are derived from petrochemicals which are well known to contribute to an undesirable increase in TOC in

10

the atmosphere and DOC in water, and do not comply with the Kyoto Protocol, as mentioned previously herein.

Furthermore, none of these documents teach the influence of the dispersing agent used on the final properties of the aqueous formulations containing a suspension of mineral matter obtained according to these inventions and, more particularly, neither deals with the possible enhancement of optical properties of paints or paper or paper coatings manufactured using such slurries: the present invention allows the skilled man in the art to comply with the requirements of the end-user in terms of maintaining or improving the optical properties of the final products.

Moreover, as it will be pointed out in the present Application, the process according to the invention additionally allows for a reduction in the quantity of polycarboxylate dispersants to reach a certain Brookfield™ viscosity when used in combination with the zirconium compound. When in combination with polyacrylate dispersants, the use of zirconium compounds according to the invention leads to excellent results in terms of stability and solids content of redispersed calcium carbonate slurries, which are surprisingly equivalent to or improved beyond those obtained according to WO 01 48093 and EP 0 850 685, and leads to a reduction in DOC and the emission of fossil CO₂ upon dispersant decomposition relative to the slurries obtained according to the above patents.

Thus, the technical problem to be solved can be summed up as follows:

the skilled man in the art must strictly avoid the use of phosphate and must reduce the quantity of polycarboxylate needed for a given degree of dispersion in aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of mineral matter, due to more restricting regulations; furthermore, he must also develop a process in order to concentrate mineral matter; according to these regulations, he must also develop a process to redisperse calcium carbonate issued from a mechanical and / or thermal reconcentration step subsequent to at least one step of dry and / or wet grinding without the use of dispersant and at low concentration in terms of dry matter; lastly, he must comply with the requirements of the end-user and must maintain or enhance some of the optical properties of the final products, such as opacity.

In view of this technical problem, a new process of manufacturing such an aqueous suspension of calcium carbonate has been surprisingly found.

This process consists in manufacturing a calcium carbonate-containing slurry wherein said calcium carbonate-containing slurry is prepared by adding of one or more zirconium compounds, and possibly one or more further phosphate-free additives acting
5 as dispersing and / or grinding aid agents.

In a particular embodiment, this process is characterized in that it is a mixing process, wherein:

10 calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

15 or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is
20 mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

In another embodiment, this process is characterized in that it is a grinding process, wherein:

25 calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is ground, possibly with one or more further phosphate-free
30 additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an
35 aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is

ground, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

In another embodiment, this process is characterized in that it is a dispersing process,

5 wherein:

calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

10

or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

15

20 In another embodiment, this process is characterized in that it is a concentrating process, wherein:

calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is concentrated, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

25

or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is concentrated, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

30

35

-13

In another embodiment, this process is characterized in that it is a dispersing process, wherein:

5 calcium carbonate in the form of a pigment cake such as a filter-cake and / or a centrifuge cake and / or a cake obtained by a process of electro-concentration, said cake preferably having a moisture content above 20 % by dry weight of mineral matter, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

15 one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is mixed with a pigment cake such as a filter-cake and / or a centrifuge cake and / or a cake obtained by a process of electro-concentration, said cake preferably having a moisture content above 20 % by dry weight of mineral matter, and the resulting composition is mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

20

It is to be noted that the thus obtained aqueous suspensions may be further upconcentrated by means well known to the skilled man in the art, such as through the use of a centrifuge or evaporator, and that further quantities of calcium carbonate, in a dry form (powder) or in a slurry form (aqueous suspension) may be introduced during this stage of upconcentration.

25 The obtained aqueous suspensions are very stable in terms of Brookfield™ viscosity on the one hand. On the other hand, they allow the skilled man in the art to provide the final user with highly-concentrated suspensions of mineral matter that is easily pumped and flows easily, and / or to concentrate a lower solids slurries to a higher solids form (containing more than 45 % by dry weight of mineral matter, possibly 65 % by dry weight of mineral matter, and possibly more than 78 % by dry weight of mineral matter). Furthermore, they entirely avoid the use of dispersing agents containing phosphate compounds. They also contribute to reduce the quantity of non-Kyoto compliant polycarboxylate dispersants and / or grinding aid agents when these are used

in the present invention. Finally, aqueous formulations and notably paper and paper coating formulations containing such aqueous suspensions exhibit equal or enhanced optical properties, especially in terms of opacity and / or the scattering coefficient.

- 5 It is of note that such aqueous solutions containing zirconium compounds have been well known in the art for many years, especially as regards their use as crosslinking agents in aqueous coating formulations as disclosed in "Zirconium compounds find new uses in surface coatings" (Modern paint and coatings, February 1988, 4482, pp 36-39). The fact that polymeric species of zirconium can interact with the functional groups of
- 10 organic polymers makes them of great interest in water-based inks and coatings where they can improve both heat resistance and scrub resistance: as mentioned in the article "Zirconium compounds in waterbased coatings" (Polymers paint colour Journal, March 9, 1988, 178, 4209, pp 154-162), this is notably the case for Bacote™ 20 (AZC : ammonium zirconium carbonate) and Zirgel™ K (KZC : potassium zirconium
- 15 carbonate) manufactured by Magnesium Elektron Ltd. It is also well established that some of these compounds may be used in ink-jet coating formulations, where they can influence rheological, optical and printing properties of these inks. These results are discussed relative to ZAA (zirconium carbonate) and AZC in "Influence of cationic additives on the rheological, optical, and printing properties of ink-jet coatings"
- 20 (Polymers paint colour Journal, March 9, 1988, 178, 4209, pp 154-162). However, all of the above documents refer to the use of zirconium compounds in aqueous formulations containing organic polymers (primarily binders which are strongly crosslinked by the above-mentioned zirconium compounds), which is entirely different from the present invention which deals with the reduction or elimination of organic polymers, more
- 25 particularly polycarboxylates, used as grinding and / or dispersing aid agents in aqueous suspensions of calcium carbonate.

- Finally, although they cannot be considered as being strictly within the application field of the present invention, since they do not address the requirements of the skilled man
- 30 in the art entirely avoiding the use of phosphate compounds, providing stable slurries with high solids content of more than 45 % by dry weight of mineral matter, possibly of more than 65 % by dry weight of mineral matter, and possibly of more than 78 % by dry weight of mineral matter, maintaining and / or enhancing the optical properties of the final products, and reducing the TOC value for an equal degree of calcium carbonate
- 35 dispersion), the following documents are mentioned since they disclose the use of

zirconium compounds in aqueous suspensions of mineral matter, free of organic polymers, and the enhancement of optical properties of final products such as paper and paper coatings.

US 3 597 251 teaches that either zinc oxide or zirconium oxide or mixtures thereof can be used to improve the dispersion of calcium carbonate in water, thus leading to solids contents ranging from 55 % to 80 % by dry weight of mineral matter; however, the use of the above mentioned products is restricted to a combination with phosphate dispersants, as indicated in claim 1.

EP 0 206 837 discloses a process of preparing a clay pigment with the use of a sufficient amount of a zirconium ion source to enhance the optical properties of a substrate containing the pigment. AZC is disclosed as one of the most efficient zirconium ion sources to improve brightness, opacity and the scattering coefficient of a paper formulated according to this invention. Nevertheless, in view of the given examples, it clearly appears that, in order to obtain slurries of high solids content (higher than 60 % by dry weight of mineral matter), conventional phosphate-based dispersants must be used (see example 1, p 12); the higher the concentration of AZC, the higher the optical properties, the lower the dispersibility of the mineral particles (see example 2, p 15).

Thus, the skilled man in the art obviously deduces from these documents that while zirconium compounds may be used to disperse minerals such as clay, and highly concentrated slurries may be obtained, requiring however the use of phosphate-based dispersants, the mineral's dispersability is decreased; faced with the new regulations concerning pollutants in the mining industry, this is precisely what he wants to avoid.

Thus, in order to comply with the multiple requirements of the skilled man in the art: above all, to avoid the use of phosphate-containing dispersants and to minimise the quantity of polycarboxylate-based dispersants and grinding aid agents, to obtain stable suspensions of calcium carbonate with high solids contents (containing more than 78 % by dry weight of mineral matter, and / or to concentrate a low concentrated slurries of calcium carbonate in a high solids form (to more than 50 % by dry weight of mineral matter, preferably to more than 65 % by dry weight of mineral matter, most preferably to more than 75 % by dry weight of mineral matter), and to maintain or possibly to enhance the optical properties (such as to increase opacity and / or the scattering coefficient) of final products, a new process of manufacturing such a calcium carbonate-containing slurry has surprisingly been found.

This process consists in manufacturing a calcium carbonate-containing slurry wherein said calcium carbonate-containing slurry is prepared by adding one or more zirconium compounds, and possibly one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

5

In a particular embodiment, this process is characterized in that it is a mixing process, wherein:

10 calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

15 one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as
20 dispersing and / or grinding aid agents.

In another embodiment, this process is characterized in that it is a grinding process, wherein:

25 calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is ground, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

30 one or more zirconium compounds in a dry form and / or the a form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is ground, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as
35 dispersing and / or grinding aid agents.

77

In another embodiment, this process is characterized in that it is a dispersing process, wherein:

5 calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

10 or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or the a form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

In another embodiment, this process is characterized in that it is a concentrating process, wherein:

20 calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is concentrated, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

25 or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or the a form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is concentrated, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

In another embodiment, this process is characterized in that it is a dispersing process, wherein:

35

78

calcium carbonate in the form of a pigment cake such as a filter-cake and / or a centrifuge cake and / or a cake obtained by a process of electro-concentration, said cake preferably having a moisture content above 20 % by dry weight of mineral matter, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is mixed with a pigment cake such as a filter-cake and / or a centrifuge cake and / or a cake obtained by a process of electro-concentration, said cake preferably having a moisture content above 20 % by dry weight of mineral matter, and the resulting composition is mixed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

Preferentially, the process according to the invention is characterized in that the zirconium compound is AZC or KZC, or mixtures thereof

It is also characterized in that the zirconium compound is supplied in the form of an aqueous solution and / or suspension, containing from 0.01 % to 10 % by dry weight of zirconium compound, more preferably from 0.03 % to 5 % by dry weight of zirconium compound.

Commercial zirconium compounds can be used according to the invention. Non-limitative examples of such compounds are:

- Bacote™ manufactured by MEL CHEMICALS™, of the AZC type,
- Zirmel™ manufactured by MEL CHEMICALS™, of the KZC type.

The process according to the invention is also characterized in that said aqueous suspensions and / or aqueous dispersions containing calcium carbonate are issued from a mechanical and / or thermal reconcentration step subsequent to at least one step of dry and / or wet grinding without the use of dispersant and at low concentration in terms of

dry matter (less than 40 % by dry weight), and optionally followed by an additional grinding step.

5 This process is also characterized in that the obtained aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate contain more than 45 % by dry weight of calcium carbonate, preferably more than 65 % by dry weight, and most preferably more than 78 % by dry weight.

10 Another object of the invention is the aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate characterized in that they are obtained through the process according to the invention.

Such aqueous suspensions and / or aqueous dispersions are characterized in that they contain one or more zirconium compounds, and possibly one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

15 More preferably, such aqueous suspensions and / or aqueous dispersions are characterized in that the zirconium compound is AZC or KZC, or mixtures thereof.

20 Such aqueous suspensions and / or aqueous dispersions are also characterized in that they may be issued from a mechanical and/or thermal reconcentration step subsequent to at least one step of dry and / or wet grinding without the use of dispersant and at low concentration in terms of dry matter (less than 40 % by dry weight), and optionally followed by an additional grinding step.

25 Such aqueous suspensions and / or aqueous dispersions are also characterized in that they may contain more than 45 % in dry weight of calcium carbonate, preferably more than 65 % in dry weight, and most preferably more than 78 % by dry weight.

30 Another object of the invention lies in aqueous formulations characterized in that they contain aqueous suspensions and / or dispersions of calcium carbonate according to the invention.

Another object of the present invention is the dry calcium carbonate mineral pigment obtained after drying said aqueous suspensions and / or aqueous dispersions.

35

20

Another object of the present invention is the use of said *aqueous suspensions and / or aqueous dispersions and / or dry calcium carbonate mineral pigments*, in paper manufacturing and / or paper and / or plastic coatings, as fillers for plastics or for aqueous paint compositions and the like.

5

A last object of the present invention is paper, plastics and *paints containing such aqueous dispersions and / or aqueous suspensions and / or dry calcium carbonate mineral pigments*.

Further examples may help the skilled man in the art to better understand the invention
10 according to the present Application, but should not be considered as limitative.

EXAMPLES

Note :

5

All "Brookfield™ viscosities" mentioned in the following text refer to Brookfield™ viscosities measured using equipment commercialized under the same name, at 100 rpm, with the use of modulus n°3.

10 **EXAMPLE 1**

This example illustrates the use of a zirconium compound, in a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry, without the use of phosphate dispersants.

15 More precisely, it illustrates the use of a zirconium compound, in a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry by dispersing calcium carbonate in water, and then upconcentrating, without the use of phosphate dispersants.

Test n° 1.

20

This test illustrates the invention.

450 g of a calcium carbonate powder manufactured by OMYA™ under the name Millicarb™ OG were suspended in 249 g of water.

The suspension exhibited a solids content of 64 % (in dry weight of mineral matter) and
25 a Brookfield™ viscosity equal to 1730 mPa.s.

After addition of 0.70 % (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) Zirmel™ 1000, which is a potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™, a stable suspension of calcium carbonate was obtained with a Brookfield™ viscosity equal to 40 mPa.s. No acrylate polymer nor
30 phosphate was used or was necessary for this viscosity reduction.

The obtained suspension was then upconcentrated by means of a laboratory evaporator, with further addition of 0.39 % (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) Zirmel™ 1000.

The final solids content was equal to 76.0 % (in dry weight of mineral matter) and the
35 slurry exhibited a stable Brookfield™ viscosity equal to 170 mPa.s. No acrylate

polymer nor phosphate was used or was necessary to reach this concentration of 76 % solids at this notably low viscosity.

The above result demonstrates the dispersing action of AZC.

5

EXAMPLE 2

This example illustrates the use of a zirconium compound, in combination with
10 polyacrylate-type dispersants, said polyacrylate-type dispersants being added before or during the zirconium compound addition, in a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry starting from a filter-cake or dry powder of calcium carbonate, and avoiding the use of phosphate to support the dispersants.

More precisely, it relates to the use of a zirconium compound in combination with
15 polyacrylate-type dispersants, in a process to disperse and in one case to further upconcentrate a calcium carbonate filter-cake or dry powder.

Finally, it illustrates that the use of the process according to the invention produces a calcium carbonate dispersion with good stability in terms of Brookfield™ viscosity, and allows for a reduction in quantity of necessary polyacrylate dispersants at a the same
20 solids content.

For example 2 and further examples, the Dissolved Organic Carbon (DOC) was of two dispersing agents representative of the prior art - sodium polyacrylate polymer and sodium polyacrylate / sodium malcinate copolymer - were measured and were respectively equal to 14.6 % calculated on dry matter and 11.7 % calculated on dry
25 matter.

These measurements were carried out using an apparatus commercialized by the firm DR LANGE™ under the name LCK 386. The principle of the measurement is based upon a two-stage process, wherein the total inorganic carbon is first expelled with the help of a shaker, and the total organic carbon is then oxidized to carbon dioxide.

30 The carbon dioxide passes through a membrane into an indicator cuvette, where it causes a colour change to occur, which is evaluated with a photometer.

For example 2 and further examples, the Organic Carbon (DOC) was calculated for each test, based on the pure dispersant reference values mentioned hereabove.

35 Test n° 2.

This test illustrates the prior art.

A calcium carbonate filter cake (Norway base marble), with a solids content of 65 % by dry weight of mineral matter, and with the following granulometric characteristics (as measured by Sedigraph™ 5100):

- a medium diameter equal to 0.63 μ m,
- 92 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μ m,
- 71% by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μ m,
- 11 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μ m,

was dispersed using 0.70 % (in dry weight of active additives by dry weight of mineral matter) of a sodium polyacrylate / sodium phosphate based dispersing agent, which is a blend of partially neutralized sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC) and sodium phosphates, produced by mixing 40 % sodium polyacrylate and 85 % solid phosphoric acid in a ratio 2:1 in respect to active dry weight of each additive.

The obtained suspension was then upconcentrated by means of a laboratory evaporator.

The final solids content of the carbonate slurry was equal to 72.5 % by dry weight of mineral matter, and the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 125 mPa.s. The sodium polyacrylate content was equal to 0.47 %, expressed in dry weight of polymer by dry weight of mineral matter.

The DOC value was equal to 0.10 %.

Test n° 3.

This test illustrates the prior art.

The same calcium carbonate filter cake used in test n° 2, but at 70 % solids, was dispersed using 0.90 % sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC), active content based on dry weight of mineral matter.

The obtained suspension had a Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm above 1000 mPa.s

The DOC value was equal to 0.26 %.

Test n° 4.

This test illustrates the prior art.

A calcium carbonate filter cake (Vermont, based marble), with a solids content of 61 % by dry weight of mineral matter, and with the following granulometric characteristics (as measured by Sedigraph™ 5100):

- a medium diameter equal to 0.71 μ m,
- 90 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μ m,
- 64 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μ m,
- 7 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μ m,

was dispersed using 0.70 % (in dry weight of active additives by dry weight of mineral matter) of a sodium polyacrylate / sodium maleinate copolymer (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC, and a molar ratio of acrylic acid : maleic acid equal to 7 : 3), active content based on dry weight of mineral matter, and upconcentrated to 71.7 % solids.

The obtained suspension had a Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm equal to 230 mPa.s.

The obtained suspension was further upconcentrated to 73.1 % solids by adding an additional 0.2 % by weight of dry pigment for a total addition of 0.9 % by weight of the same sodium polyacrylate / sodium maleinate copolymer.

The obtained suspension had a Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm equal to 260 mPa.s.

A further upconcentration was not possible without using more than 1 % of the same organic polymer by dry weight of mineral matter.

The DOC value was equal to 0.37 %.

Test n° 5.

This test illustrates the prior art.

1812 g of a calcium carbonate powder manufactured by OMYA™ under the name Hydrocarb™ 90-OG were suspended in 499 g of water.

The suspension exhibited a solids content of 78.3 % (in dry weight of mineral matter) and a Brookfield™ viscosity equal to 605 mPa.s.

25-

Test n° 6.

This test illustrates the invention.

5 The same calcium carbonate filter cake used in test n° 2 was dispersed using a combination of:

- 0.26 % of sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC, as used in test 3), active content based on dry weight of mineral matter,
- 10 - 0.258 % in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter, of an ammonium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™ in the name of Bacote™ 20.

The obtained suspension was then upconcentrated by means of a laboratory evaporator.

The final solids content of the carbonate slurry was equal to 75.5 % by dry weight of
15 mineral matter, and the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 390 mPa.s. Even at such a high slurry solids content, the sodium polyacrylate content could be reduced by nearly one third to only 0.26% as compared to test 3.

The DOC value was equal to 0.075 %. This value is lower than the ones obtained for tests n° 2, 3 and 4: as such, the process according to the invention allows the skilled
20 man in the art to significantly reduce the DOC value, even at a comparable or higher solids content.

Test n° 7.

25

This test illustrates the invention.

The same calcium carbonate filter cake used in test n° 2 was dispersed using a combination of:

- 0.26 % of a sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC, as used in test 3), active content based on dry weight
30 of mineral matter
- 0.28 % in dry weight of polymer by dry weight of mineral matter, of an potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™ in the name of Zirmel™ 1000.

35 The obtained slurry was then upconcentrated by the means of a laboratory evaporator.

The final solids content was equal to 72.6 % by dry weight of mineral matter, and the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 460 mPa.s.

The DOC value was equal to 0.075 %. This value is lower than the ones obtained for tests n° 2, 3 and 4: as such, the process according to the invention allows the skilled
5 man in the art to significantly reduce the DOC value while using a different zircon compound as compared to test 6.

Test n° 8.

10

This test illustrates the invention.

The same calcium carbonate filter cake used in test n° 2, adjusted to a solids content of 53 % by dry weight of mineral matter, was dispersed using a combination of :

- 0.34 % sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000
15 Dalton, measured by GPC, as used in test 3), active content based on dry
- 0.52 % in dry weight of polymer by dry weight of mineral matter, of a potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™ in the name of Zirmel™ 1000.

The obtained slurry was then upconcentrated by the means of a laboratory evaporator.

20

The final solids content was equal to 74.1 % by dry weight of mineral matter, and the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 255 mPa.s.

The above results demonstrate that it is possible to disperse calcium carbonate
25 according to the invention, by using a zirconium compound in combination with a polyacrylate dispersant, thus avoiding the use of phosphate dispersant.

Moreover, they demonstrate that it is possible to achieve a higher solids content relative to the prior art, and to maintain the stability of the obtained aqueous suspension in terms of Brookfield™ viscosity.

30 Finally, for a similar Brookfield™ viscosity and a higher solids content, the above results demonstrate that a process according to the invention allows the quantity of polyacrylate dispersants needed to be reduced.

The DOC value was equal to 0.075 %. This value is lower than the ones obtained for tests n° 2, 3 and 4: as such, the process according to the invention allows the skilled
35 man in the art to significantly reduce the DOC value.

Test n° 9.

This test illustrates the invention.

- 5 The same calcium carbonate filter cake used in test n° 2, adjusted to a solids content of 20 % by dry weight of mineral matter, was dispersed using a combination of:
- 0.34 % of a sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC, as used in test 3), active content based on dry,
 - 0.52 % in dry weight of polymer by dry weight of mineral matter, of an
- 10 potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™ in the name of Zirmel™ 1000.

The obtained slurry was then upconcentrated by the means of a laboratory evaporator.

For the following solids contents, stable suspensions of calcium carbonate were obtained, exhibiting the following Brookfield™ viscosities:

- 15 - at 69.6 % solids content (in dry weight of mineral matter) a Brookfield™ viscosity of 395 mPa.s was obtained,
- at 71.7 % solids content (in dry weight of mineral matter) a Brookfield™ viscosity of 480 mPa.s was obtained,
- at 75.1 % solids content (in dry weight of mineral matter) a Brookfield™
- 20 viscosity of 800 mPa.s was obtained.

The above results demonstrate that a process using a zirconium compound according to the invention allows a calcium carbonate filter-cake of low solids content to be concentrated to a high solids content form.

- 25 Furthermore, the obtained suspensions according to the invention remain stable in terms of Brookfield™ viscosity.

The DOC value was equal to 0.11 %. This value is lower than the ones obtained for tests n° 2, 3 and 4: as such, the process according to the invention allows the skilled man in the art to significantly reduce the DOC value.

30 Test n° 10.

This test illustrates the invention.

- To 1981 g of the suspension of test 5, 0.084 % (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) Zirmel™ 1000, which is a potassium zirconium carbonate
- 35 compound manufactured by MEL CHEMICALS™, was added.

The suspension of calcium carbonate obtained exhibited a solids content of 78.3 % (in dry weight of mineral matter) and a Brookfield™ viscosity of 255 mPa.s.

To 1636 g of the suspension of 3D, 0.359 % (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) of Zirmel™ 1000, which is a potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™, was added.

A very stable suspension of calcium carbonate was obtained with a solids content of 78.3 % (in dry weight of mineral matter) and a Brookfield™ viscosity of 215 mPa.s.

The above results demonstrate the dispersing action of AZC.

EXAMPLE 3

This example illustrates the use of a zirconium compound in a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry.

More precisely, it relates to the use of a zirconium compound in a process to grind a calcium carbonate.

Finally, it illustrates that the use of a zirconium compound as grinding aid and a dispersing aid agent, according to the invention, produces a high solids ground calcium carbonate suspension with good stability in terms of Brookfield™ viscosity.

Test n° 11.

A calcium carbonate suspension of 56 % in dry weight of mineral matter was ground in water, with the use of Zirmel™ 1000, which is a potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™.

The granulometry of the particles was then determined using a Sedigraph™ 5100 commercialized by MICROMERITICS™, and as a function of the amount of the zirconium compound used.

- when 0.38 % (by dry weight of mineral matter) of Zirmel™ 1100 was used, 24 % (in weight of mineral matter) of the particles had a mean diameter lower than 1 µm,
- when 0.69 % (by dry weight of mineral matter) of Zirmel™ 1100 was used, 36 % (in weight of mineral matter) of the particles had a mean diameter lower than 1 µm,

- when 1.28 % (by dry weight of mineral matter) of Zirmel™ 1100 was used, 50 % (in weight of mineral matter) of the particles had a mean diameter lower than 1 μm ,
- when 3.80 % (by dry weight of mineral matter) of Zirmel™ 1100 was used, 75 % (in weight of mineral matter) of the particles had a mean diameter lower than 1 μm ,

The above results demonstrate that a process according to the invention allows the skilled man in the art to grind calcium carbonate *in water* to a desired level of fineness, without the use of phosphate or polyacrylate compounds.

EXAMPLE 4

This example illustrates the use of a zirconium compound, in combination with polyacrylate-type dispersants, in a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry, while avoiding the use of phosphate to support the dispersants.

More precisely, it relates to the use of a zirconium compound in combination with polyacrylate-type dispersants, in a process to disperse and upconcentrate calcium carbonate.

Finally, it illustrates that the use of the process according to the invention produces a stable calcium carbonate dispersion in terms of Brookfield™ viscosity, and allows the amount of polyacrylate dispersants needed for the viscosity to be reduced.

Test n° 12.

This test illustrates the prior art.

1 m³ of a 72.6 % solids slurry of calcium carbonate with the following granulometric characteristics (as measured by Sedigraph™ 5100) :

- a medium diameter equal to 0.80 μm ,
- 88 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μm ,
- 61 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μm ,
- 8 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μm ,

was produced from an aqueous suspension of calcium carbonate with a solids content of 18.7 % by dry weight of mineral matter by using 0.35 % (in dry weight of active

- additives by dry weight of mineral matter) of a sodium polyacrylate / sodium phosphate based dispersing agent which is a blend of partially neutralized sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC) and sodium phosphates, produced by mixing 40 % sodium polyacrylate and 85 % solid phosphoric acid in a ratio 2:1 in respect to active dry weight of each additive.

The suspension was produced by thermal upconcentrated by means of pilot evaporator. The final solids content of the carbonate slurry was equal to 72.6 % by dry weight of mineral matter, and the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 200 mPa.s.

- 10 The DOC value was equal to 0.062 %.

The content of tri sodium phosphate (Na_3PO_4) in the sample in respect to dry weight of mineral matter was 0.20 %.

Test n° 13.

15

This test illustrates the prior art.

1 m³ of high solids slurry of calcium carbonate with the following granulometric characteristics (as measured by Sedigraph™ 5100) :

- a medium diameter equal to 0.61 μm ,
- 20 - 94 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μm ,
- 73 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μm ,
- 14 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μm ,

was produced from an aqueous suspension of calcium carbonate with a solids content of 18.7 % by dry weight of mineral matter using 0.68 % (in dry weight of active additives

- 25 by dry weight of mineral matter) of a sodium polyacrylate / sodium phosphate based dispersing agent, which is a blend of partially neutralized sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC) and sodium phosphates, produced by mixing 40 % sodium polyacrylate and 85 % solid phosphoric acid in a ratio 2 : 1 in respect to active dry weight of each additive .

- 30 The suspension was produced by thermal upconcentrated in a pilot evaporator.

The final solids content of the carbonate slurry was equal to 72.3 % by dry weight of mineral matter, and the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 248 mPa.s.

The DOC value was equal to 0.125 %.

The content of tri sodium phosphate (Na_3PO_4) in the sample in respect to dry weight of mineral matter was 0.40 %.

Test n° 14.

5

This test illustrates the invention.

1 m³ of high solids slurry of calcium carbonate with the following granulometric characteristics (as measured by Sedigraph™ 5100):

- a medium diameter equal to 0.86 μm ,
- 10 - 89 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μm ,
- 59 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μm ,
- 6 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μm ,

was produced from an aqueous suspension of calcium carbonate with a solids content of 22.0 % by dry weight of mineral matter using 0.22 % (in dry weight of active additives
15 by dry weight of mineral matter) of a sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC) and 0.23 % of Zimmel™ 1000, which is a potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™.

The suspension was thermal upconcentrated by means of a pilot evaporator.

The final solids content of the carbonate slurry was equal to 71.2 % by dry weight of
20 mineral matter, and the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 440 mPa.s.

The DOC value was equal to 0.062 %. The phosphate level in this example of the invention could be entirely eliminated compared to test n° 12.

25 Test n° 15.

This test illustrates the invention.

1 m³ of a high solids slurry of calcium carbonate with the following main granulometric characteristics (as measured by Sedigraph™ 5100) :

- 30 - a medium diameter equal to 0.69 μm ,
- 94 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μm ,
- 72 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μm ,
- 7 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μm ,

was produced from an aqueous suspension of calcium carbonate with a solids content of 17.8 % by dry weight of mineral matter using 0.28 % (in dry weight of active additives by dry weight of mineral matter) of a sodium polyacrylate (with a molecular weight M_w equal to 12'000 Dalton, measured by GPC) and 0.26 % of Zirmel™ 1000 which is a
5 potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™.

The suspension was thermal upconcentrated by means of pilot evaporator.

The final solids content of the carbonate slurry was equal to 71.2 % by dry weight of mineral matter, and the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 840 mPa.s.

10

After adding an additional 0.1 % of Zirmel™, the Brookfield™ viscosity measured at 100 rpm was equal to 420 mPa.s.

The DOC value was equal to 0.081 %.

The phosphate level in this example of the invention was entirely eliminated compared
15 to test n° 13.

By comparison with tests n° 12 and 13, tests n° 14 and 15 demonstrate that the use of a zirconium compound, in combination with polyacrylate, according to the invention, produces a stable aqueous dispersions of calcium carbonate in terms of the Brookfield™
20 viscosity, without the use of phosphate.

EXAMPLE 5

25 This example illustrates the use of a zirconium compound, in a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry, without the use of phosphate dispersants by adding the zirconium compound directly to a filter-cake of calcium carbonate.

In this example, the process according to the invention is also characterized in that a
30 calcium carbonate in dry form is introduced during the stage of upconcentration.

Finally, this example also shows that a process according to the invention allows the skilled man in the art to disperse calcium carbonate in water in order to obtain a high solids content (higher than 70 % in dry weight of mineral matter) and a good stability in terms of Brookfield™ viscosity.

Test n° 16.

This test illustrates the invention.

450 g of a calcium carbonate filter-cake with a solids content of 65.5 % (in dry weight
5 of mineral matter) having the following main granulometric characteristics (as
measured by Sedigraph™ 5100) :

- 98 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μ m ,
- 77 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μ m ,
- 13.7 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μ m ,

10 and containing no other chemicals, were dispersed using 0.60 % of Zirmel™ 1000, in
dry weight of active additive by dry weight of mineral matter which is a potassium
zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™, and kneading.
Further more 0.03 % (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter)
of a polyacrylate-based dispersant manufactured by COATEX™ under the name
15 Coatex™ GXN was added while stirring.

The obtained suspension was then upconcentrated by means of a laboratory evaporator,
with a subsequent further addition of 0.10 % (in dry weight of active additive by dry
weight of mineral matter) of Bacote™ 20, which is an ammonium zirconium carbonate
compound manufactured by MEL CHEMICALS™.

20 The final solids content was equal to 71.0 % (in dry weight of mineral matter) and the
slurry was stable exhibiting a Brookfield™ viscosity equal to 270 mPa.s.

The DOC value was equal to 0.009 %. This value is significantly lower than that
obtained for test n° 13 which illustrates the prior art: the process according to the
invention allows the skilled man in the art to significantly reduce the amount of
25 polycarboxylate-based dispersants, thus reducing the DOC value.

Test n° 17.

This test illustrates the invention.

30 967 g of a calcium carbonate filter-cake with a solids content of 65.5% having the
following main granulometric characteristics (as measured by Sedigraph™ 5100) :

- 98 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μ m ,
- 77 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μ m ,
- 13.7 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μ m ,

and containing no other chemicals, was fluidised by adding 0.60 % of Bacote 20 (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter), which is an ammonia zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™, and kneading. Further 0.03 % of Coatex™ GXN (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter), which is a polyacrylate-based dispersant manufactured by COATEX™ under the name Coatex™ GXN, was added while stirring.

The suspension exhibited a solids content of 65.0 % (in dry weight of mineral matter) and was then upconcentrated by adding the same calcium carbonate in the form of a spray dried powder until a solids content of 71.2 % was achieved.

10 After the addition of 0.60 % (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) of Bacote™ 20 and 0.03 % (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) of Coatex™ GXN, a stable suspension of calcium carbonate was obtained with a Brookfield™ viscosity equal to 280 mPa.s.

The DOC value was equal to 0.009 %. This value is significantly lower than that obtained for test n° 13 illustrating the prior art: the process according to the invention allows the skilled man in the art to significantly reduce the amount of polycarboxylate-based dispersants, thus reducing the DOC value.

Test n° 18.

20

This test illustrates the invention.

964 g of a calcium carbonate filter-cake with a solids content of 65.5 % having the following main granulometric characteristics (as measured by Sedigraph™ 5100) :

- 98 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 2 μ m ,
- 25 - 77 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 1 μ m ,
- 13.7 % by weight of the particles have a mean diameter lower than 0.2 μ m ,

and containing no other chemicals, was fluidised by adding a blend of 0.30 % of Bacote™ 20 (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter), which is an ammonia zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™, and 0.30 % of Zirmel™ 1000 (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) which is a potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™, and kneading.

30 Further more 0.03 % of Coatex™ GXN (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) was added while stirring. The suspension exhibited a solids content

of 65.5 % (in dry weight of mineral matter) and was then upconcentrated by adding the same calcium carbonate in the form of a spray dried powder and in the presence of 0.03 % of Coatex™ GXN (in dry weight of active additive by dry weight of mineral matter) until a solids content of 71.0 % was achieved.

5 The DOC value was equal to 0.009 %.

After the addition of a blend of 0.30 % of Bacote™ 20, and 0.3% of Zirmel™ 1000, which is a potassium zirconium carbonate compound manufactured by MEL CHEMICALS™, and 0.03 % of Coatex™ GXN, in dry weight of active additive by dry weight of added spray dried mineral powder, and adjusting the pH to 10 by the
10 means of a solution of potassium hydroxide, a stable suspension of calcium carbonate was obtained with a Brookfield™ viscosity equal to 173 mPa.s.

The DOC value was equal to 0.017 %. These DOC values are significantly lower than that obtained for test n° 13 which illustrates the prior art: the process according to the invention allows the skilled man in the art to significantly reduce the amount of
15 polycarboxylate-based dispersants, thus reducing the DOC value.

Furthermore, tests n° 16 to 18 clearly demonstrate that the process according to the invention allows to manufacture a stable calcium carbonate-containing slurry, without the use of phosphate dispersants, by adding the zirconium compound directly to a filter-
20 cake of calcium carbonate, then upconcentrating, and then adding calcium carbonate in a dry form.

EXAMPLE 6

25

This example illustrates the use of calcium carbonate-containing slurry containing one or more zirconium compounds, and manufactured using the process according to the invention, in the production of coating colours which are further used to coat paper.

This example also illustrates papers according to the invention, having some of their
30 optical properties enhanced by the use of a calcium carbonate-containing slurry containing one or more zirconium compounds according to the invention.

In this example, paper coating compositions were formulated, using various calcium carbonate slurries representing the prior art, and other representing the invention.

36

The composition of each coating colour was the following (expressed in terms of parts by weight of dry products):

5	Calcium carbonate-containing slurry (calcium carbonate manufactured by OMYA™):	80
	Hydragloss™ 90 (clay from HUBER™):	20
	Coatex™ GXN (dispersant manufactured by COATEX™):	0.1
	DOW™ Latex 966 (latex binder manufactured by DOW™ CHEMICALS):	11
	CMC Finnfix™ 10 (carboxymethylcellulose manufactured by METSA SERLA™):	0.5
10	PVA Mowiol™ 6-98 (polyvinylalcohol manufactured by CLARIANT™):	0.4
	Blancophor™ P (optical brightener manufactured by CIBA™):	0.6

The coating colours were compared following doubled-sided single coatings on a 58 g/m² wood-free base paper at a coater speed of 1'200 m/min; applied coat weights were 11.0 and 12.5 g/m.

The papers were calendered at line loads of 250 and 270 kN/m, at a temperature of 80° C using a Voith™ Sulzer Supercalender with 11 Nips.

In all cases, opacity was measured using an Elephro™ 3000 according to DIN 53146

Test n° 19.

This test illustrates the prior art and uses the calcium carbonate suspension obtained for test n° 12.

The measured opacity following calendaring at 250 kN/m and normalised to 83 g/m² was equal to 88.0 %.

The measured opacity following calendaring at 270 kN/m and normalised to 83 g/m² was equal to 87.8 %.

Test n° 20.

This test illustrates the prior art and uses the calcium carbonate suspension obtained for test n° 13.

5

The measured opacity following calendaring at 250 kN/m and normalised to 83 g/m² was equal to 88.0%.

10

The measured opacity following calendaring at 270 kN/m and normalised to 83 g/m² was equal to 87.6 %.

Test n° 21.

15

This test illustrates the invention and uses the calcium carbonate suspension obtained for test n° 14.

The measured opacity following calendaring at 250 kN/m and normalised to 83 g/m² was equal to 88.2 %.

20

The measured opacity following calendaring at 270 kN/m and normalised to 83 g/m² was equal to 88.2 %.

The above results indicate that paper containing aqueous dispersions according to the invention show equal to slightly improved opacity values.

25

Test n° 22.

This test illustrates the invention and uses the calcium carbonate suspension obtained for test n° 15.

30

The measured opacity following calendaring at 250 kN/m and normalised to 83 g/m² was equal to 88.3 %.

35

The measured opacity following calendaring at 270 kN/m and normalised to 83 g/m² was equal to 87.8 %.

CLAIMS

1 - Process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry characterized in that said calcium carbonate-containing slurry is prepared by addition of one or more zirconium compounds, and possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

2 - Process according to claim 1, characterized in that it is a grinding process, wherein:

10 calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is ground, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

20 one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is ground, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

3 - Process according to claim 1, characterized in that it is a dispersing process, wherein:

30 calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

35 one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous

solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is dispersed, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

5

4 - Process according to claim 1, characterized in that it is a concentrating process, wherein:

10

calcium carbonate in a dry form and / or in the form of an aqueous dispersion or of an aqueous suspension or of an aqueous filtercake, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion and / or an aqueous solution containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is concentrated, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

15

or

20

one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion and / or of an aqueous solution, is added to an aqueous dispersion or an aqueous suspension or an aqueous filtercake of calcium carbonate, and the resulting composition is concentrated, possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

25

5 - Process according to claim 1, characterized in that it is a dispersing process, wherein:

30

calcium carbonate in the form of a pigment cake selected among from a filter-cake and / or a centrifuge cake and / or a cake obtained by a process of electro-concentration, said cake preferably having a moisture content above 20 % by dry weight of mineral matter, is added to an aqueous suspension and / or an aqueous emulsion containing one or more zirconium compounds, and the resulting composition is dispersed possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents

or

5/11

- one or more zirconium compounds in a dry form and / or in the form of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion, is mixed with a pigment cake selected among from a filter-cake and / or a centrifuge cake and / or a cake obtained by a process of electro-concentration, said cake preferably having a moisture content above 20 % by dry weight of mineral matter, and the resulting composition is mixed possibly with one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.
- 10 6 - Process according to any claims 1 to 5, characterized in that the zirconium compound is ammonium zirconium carbonate or potassium zirconium carbonate, or mixtures thereof.
- 15 7 - Process according to any claims 1 to 6, characterized in that the zirconium compound is supplied in the form of an aqueous solution and / or of an aqueous suspension and / or of an aqueous emulsion, containing from 0.01 % to 10 % by dry weight of zirconium compound, more preferably from 0.03 % to 5 % by dry weight of zirconium compound.
- 20 8 - Process according to any claims 1 to 7, characterized in that the aqueous suspensions and / or aqueous dispersions containing calcium carbonate are issued from a mechanical and / or thermal concentration step subsequent to at least one step of dry and / or wet grinding without the use of dispersant and at low concentration in terms of dry matter (less than 40 % by dry weight), and optionally followed by an additional grinding step.
- 25 9 - Aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate characterized in that they are obtained through the process according to any claims 1 to 8.
- 30 10 - Aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate according to claim 9, characterized in that they contain more than 45 % by dry weight of calcium carbonate, preferably more than 65 % by dry weight of calcium carbonate, and most preferably more than 78 % by dry weight of calcium carbonate.

11 - Aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate according to any claims 9 or 10, characterized in that they contain one or more zirconium compounds, and possibly one or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents.

5

12 - Aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate according to any claims 9 to 11, characterized in that the zirconium compound, is ammonium zirconium carbonate or potassium zirconium carbonate, or mixtures thereof.

10 13 - Process to obtain a dry calcium carbonate mineral pigment, characterized by drying aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate according to any claims 9 to 12.

14 - Dry calcium carbonate mineral pigment characterized in that it is obtained by the
15 process according to claim 13.

15 - Use of aqueous suspensions and / or aqueous dispersions of calcium carbonate according to any claims 9 to 12, and / or of dry calcium carbonate mineral pigments according to claim 14, in paper manufacturing and / or paper and / or plastic coatings, as
20 fillers for plastics or for aqueous paint compositions.

16 - Paper, plastics and paints containing aqueous dispersions and / or aqueous suspensions of calcium carbonate according to any claims 9 to 12, and / or containing dry calcium carbonate mineral pigments according to claim 14.

25

43

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
1 February 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/012935 A3

(51) International Patent Classification:

C09C 1/02 (2006.01) D21H 17/00 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01) D21H 19/00 (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/IB2006/001945

(22) International Filing Date: 11 July 2006 (11.07.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

05076705.2 25 July 2005 (25.07.2005) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): OMYA
DEVELOPMENT AG [CH/CH]; 42 Baslerstrasse,
CH-4665 Oftringen (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): BURI, Matthias
[CH/CH]; Mätteliweg 20, CH-4852 Rodrist (CH).
SCHÖELKOPF, Joachim [DE/CH]; Borchtholstrasse 3,
CH-8956 Killwangen (CH). KAESSBERGER, Michael
[DE/CH]; Schauensee 32, CH-6204 Sempach (CH).

(74) Agent: HESSANT, Eric; Chez COATEX S.A.S., 35, rue
Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AB, AG, AI, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GH, GI, GM, GN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LI, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
12 July 2007

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS TO DISPERSE AND/OR GRIND AND/OR CONCENTRATE CALCIUM CARBONATE IN AQUEOUS
MEDIA USING AN AQUEOUS SOLUTION CONTAINING ZIRCONIUM COMPOUNDS

(57) Abstract: It is an object of the present invention to provide a process of manufacturing calcium carbonate-containing slurries,
wherein said calcium carbonate-containing slurries are prepared by adding one or more zirconium compounds, and possibly one
or more further phosphate-free additives acting as dispersing and / or grinding aid agents. An other object of the invention lies in
calcium carbonate-containing slurries thus obtained, and dry calcium carbonate mineral pigments resulting from the drying of such
slurries. A further object of the invention is the use of such slurries and such dry mineral pigments in paper manufacturing, plastic
coatings, as fillers for plastics or for aqueous paint compositions and the like. Papers, paints and plastics containing such slurries
and such dry pigments are also an object of the present invention.

WO 2007/012935 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/001945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/02 C01F11/18 C09C3/04 D21H17/00 D21H19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C C01F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 597 251 A (DANIEL KAUFMAN) 3 August 1971 (1971-08-03) cited in the application the whole document	1-16
A	US 4 640 716 A (CLELAND ET AL) 3 February 1987 (1987-02-03) cited in the application the whole document	1-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200332 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2003-334080 XP002344977 & CN 1 359 986 A (UNIV CHINESE GEOLOGICAL WUHAN) 24 July 2002 (2002-07-24) the whole document	1-16
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2007

Date of mailing of the international search report

07/05/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Annotte, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2006/001945

46

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 03, 27 February 1998 (1998-02-27) & JP 09 302142 A (FUKUJI CHEM IND CO LTD), 25 November 1997 (1997-11-25) the whole document	1-16

46

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/001945

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3597251	A	03-08-1971	NONE	
US 4640716	A	03-02-1987	CA 1275151 C EP 0206837 A2 JP 62001757 A	16-10-1990 30-12-1986 07-01-1987
CN 1359986	A	24-07-2002	NONE	
JP 09302142	A	25-11-1997	NONE	

PROCESO PARA DISPERSAR Y/O MOLER Y/O CONCENTRAR CARBONATO
CÁLCICO EN UN MEDIO ACUOSO USANDO UNA SOLUCIÓN ACUOSA CON
COMPUESTOS DE CIRCONIO

5

La presente invención tiene como objeto proporcionar un proceso para fabricar una suspensión acuosa con carbonato cálcico, preparándose dicha suspensión acuosa con carbonato cálcico añadiendo uno o más compuestos de circonio y posiblemente uno o más aditivos sin fosfato más como agentes potenciadores de la dispersión y/o molienda.

10

En una realización en particular, este proceso se caracteriza por tratarse de un proceso de mezclado durante el cual:

15

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contenga uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se mezcla el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

20

o bien,

25

uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se mezcla el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

30

En otra realización, este proceso se caracteriza por ser un proceso de molienda en el cual:

35

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se muele el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

48

o bien,

5 uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se muele el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

10 En otra realización en particular, este proceso se caracteriza por ser un proceso de dispersión en el cual:

15 se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se dispersa el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

20 uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se dispersa el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

25 En otra realización, este proceso se caracteriza por ser un proceso de concentración en el cual:

30 se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se concentra el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

35 uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una

dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se concentra el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

5

En otra realización en particular, este proceso se caracteriza por ser un proceso de dispersión en el cual:

se añade carbonato cálcico en forma de torta de pigmento, como una torta de filtro prensa y/o una torta centrifugada y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferiblemente un contenido de agua por peso en seco de sustancias minerales superior al 20 % a una suspensión acuosa y/o a una emulsión acuosa y/o a una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

10

15

o bien,

20

25

se añade uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa a una torta de pigmento como una torta de filtro prensa y/o una torta centrifugada y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferiblemente un contenido de agua por peso en seco de sustancias minerales superior al 20 %. Posteriormente, se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfatos más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

30

Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso para fabricar una suspensión acuosa de viscosidad estable y/o una dispersión acuosa de carbonato cálcico sin utilizar dispersantes con fosfato conocidos, dado que se sospecha que contaminan el medioambiente.

35

También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para fabricar una suspensión acuosa de viscosidad estable y/o una dispersión acuosa de carbonato cálcico en la que se reduce la cantidad de policarboxilatos, como poliacrilatos o

maleatos y/o sus combinaciones, cuando se utilizan como dispersantes, dado que se obtienen a partir de productos petroquímicos que contribuyen a aumentar el «carbono orgánico total» (COT) de la atmósfera y el «carbono orgánico disuelto» (COD) del agua. El Protocolo de Kioto, firmado el 11 de diciembre de 1997, promueve el respeto
5 por el medioambiente mediante la estabilización y la reducción de los gases con efecto invernadero, la atenuación del cambio climático y la promoción del desarrollo sostenible. El Protocolo de Kioto reconoce la vital importancia de controlar y reducir las emisiones de gases con efecto invernadero que actualmente se generan principalmente en la industria y el transporte; asimismo, reconoce las distintas
10 oportunidades que se pueden aprovechar en la agricultura y la silvicultura mediante la mejora de los yacimientos de carbono y con una mejor gestión de las reservas de carbono.

También es un objeto de la invención proporcionar un proceso para fabricar una
15 suspensión acuosa de viscosidad estable y/o una dispersión acuosa de carbonato cálcico que puede presentar un alto contenido en sólidos de más del 45 % por peso en seco de sustancias minerales, posiblemente más del 65 % por peso en seco de sustancias minerales, y posiblemente más del 78 % por peso en seco de sustancias minerales, o que pueda permitir producir una suspensión acuosa que contenta
20 carbonato cálcico desde un paso de reconcentración térmica y/o mecánica hasta al menos un paso de molido en seco y/o en húmedo sin utilizar dispersante y una concentración baja de sustancias secas (menos del 40 % por peso en seco de sustancias minerales), y opcionalmente seguido por un nuevo paso de molido, que se concentrará hasta conseguir una forma con un alto contenido en sólidos de más del 45 % por peso
25 en seco de sustancias minerales, posiblemente más del 65 % por peso en seco de sustancias minerales, y posiblemente más del 78 % por peso en seco de sustancias minerales.

También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para fabricar
30 tales dispersiones acuosas y/o suspensiones acuosas estables de carbonato cálcico, posiblemente en una forma con alto contenido en sólidos, manteniendo o aumentando tales dispersiones y/o suspensiones acuosas las propiedades ópticas, especialmente manteniendo y/o aumentando la opacidad y/o el coeficiente de dispersión del producto terminado, al usarse en tales formulaciones de usuario final.

Las suspensiones acuosas y/o las dispersiones acuosas así obtenidas son también un objeto de la presente invención.

Otro objeto de la presente invención es el pigmento mineral de carbonato cálcico seco
5 obtenido tras el secado de dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas.

Otro objeto de la presente invención es el uso de dichas suspensiones acuosas y/o
dispersiones acuosas y/o pigmentos minerales de carbonato cálcico seco para la
fabricación de papel y/o estucados de papel y/o revestimientos de plástico como cargas
10 para plásticos o para compuestos de pinturas acuosas y similares.

El último objeto de la presente invención son el papel, los plásticos y las pinturas que
contengan dichas dispersiones acuosas y/o suspensiones acuosas y/o pigmentos
minerales de carbonato cálcico.

15 En la actualidad, se utilizan suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas y/o
pigmentos minerales con carbonato cálcico en seco de sustancias minerales para
diversas aplicaciones y, especialmente cuando contienen carbonato cálcico como
material particulado inorgánico, se utilizan a menudo para producir composiciones que
20 contienen pigmentos o rellenos que a su vez pueden utilizarse para la fabricación de
papel y/o para revestimientos de plástico y/o papel, como carga para plásticos, en
composiciones para pinturas de base acuosa y similares.

Para mantener estable la viscosidad de tales suspensiones así como evitar fenómenos
25 no deseables como la agregación, la floculación o la sedimentación durante la
fabricación, el transporte o el almacenamiento de la suspensión, todo experto en la
materia sabe que es necesario obtener suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas
de material particulado usando agentes potenciadores de la dispersión y/o de la
molienda. Asimismo, se sabe que la elección de tales agentes potenciadores de la
30 dispersión y/o de la molienda podrán influir sobre alguna de las propiedades típicas de
los productos finales elaborados a partir de estas suspensiones; por ejemplo, en el caso
de las formulaciones de estucado de papel, papel o pinturas con base acuosa, el estado
de la técnica incluye documentos sobre agentes dispersantes que mejoran las
propiedades ópticas de los productos finales, como la opacidad, el satinado y el
35 coeficiente de dispersión.

Las patentes US 5 043 017 y US 5 156 719 se refieren a carbonato cálcico finamente dividido que se estabiliza en ácido mediante un agente quelante del calcio, una base conjugada, como polifosfatos, y un ácido débil, siendo este último preferiblemente ácido fosfórico, y un proceso para obtener tal carbonato cálcico y un papel que contenga dicho carbonato cálcico.

Estas soluciones no satisfacen las nuevas necesidades del experto en la materia en lo que se refiere a no utilizar determinados productos químicos que ahora se consideran potenciales contaminantes de las aguas residuales y de proceso, especialmente los compuestos de fosfato. De hecho, los productos químicos que contienen fosfatos cada vez son objeto de más restricciones. Durante la primavera de 2003, la Unión Europea firmó un Protocolo sobre registro de emisiones y transferencia de contaminantes. El 7 de octubre de 2004, la Comisión Europea adoptó una propuesta de regulación sobre los futuros requisitos de notificación: COM (2004) 634. En el anexo I de esta propuesta se enumeran las instalaciones y actividades industriales que se están estudiando: la industria mineral se menciona en la página 25 (minería subterránea y operaciones relacionadas, minería a cielo abierto). En el Anexo II se incluye una lista de 90 productos que se están estudiando. en la página 28 se menciona el total de fósforo.

Teniendo en cuenta lo anterior, dado que se refieren al uso de fosfatos y especialmente de ácido fosfórico, las soluciones anteriores no pueden ser consideradas como relevantes, eficaces ni útiles por los expertos en la materia.

Los expertos en la materia conocen desde hace años que otra solución para obtener suspensiones estables de sustancias minerales es utilizar homopolímeros acrílicos y/o copolímeros acrílicos con otros monómeros solubles en agua. Las patentes FR 2 603 042, EP 0 100 947, EP 0 127 388, EP 0 129 329, EP 0 542 644 se refieren al uso de tales polímeros que presentan pesos moleculares bajos para este propósito. Aunque estos distintos tipos de agentes dispersantes permiten obtener suspensiones acuosas de sustancia mineral finamente dividida que se estabilizan con el tiempo, no permiten la posterior suspensión o redispersión de la sustancia mineral en agua, especialmente en el caso del carbonato cálcico, cuando se elaboran mediante un paso de reconcentración térmica y/o mecánica precedido de un molido en seco y/o en húmedo sin utilizar dispersante y con una baja concentración de materia seca (<40 % por peso en seco), y opcionalmente seguido de un nuevo paso de molido. Tales carbonatos cálcicos molidos

de bajo contenido en sólidos, molidos en una suspensión acuosa usando cualquier agente potenciador de la dispersión y/o de la molienda, resultan difíciles de dispersar para formar suspensiones con un alto contenido en sólidos.

- 5 Ante este problema, el experto en la materia conoce la patente WO 01 48093 sobre la selección de homopolímeros de ácido acrílico y/o copolímeros solubles en agua de ácido acrílico con un peso molecular alto (correspondiente a unos índices de viscosidad entre 0,08 y 0,80). Se propone otra solución en la EP 0 850 685, la cual defiende el uso de un copolímero hidrosoluble de ácido acrílico y ácido maleico con
10 una proporción determinada y de acuerdo con determinado peso molecular.

No obstante, los polímeros y copolímeros antemencionados se obtienen a partir de productos petroquímicos que se sabe que contribuyen a un aumento no deseable de COT en la atmósfera y de COD en el agua, así como que no cumplen con los requisitos
15 del Protocolo de Kioto, tal y como se ha mencionado previamente en la presente.

Asimismo, en ninguno de estos documentos se habla sobre la influencia del agente dispersante utilizado sobre las propiedades finales de las formulaciones acuosas que contienen una suspensión de sustancia mineral obtenida de acuerdo con tales
20 invenciones y, más en concreto, ninguna se refiere a la posible mejora de las propiedades ópticas de las pinturas, papel o estucados de papel fabricados con tales suspensiones; por el contrario, la presente invención le permite a los expertos en la materia satisfacer las necesidades del usuario final en lo que respecta a mantener o mejorar las propiedades ópticas de los productos finales.

25 Además, tal y como se destacará en la presente Solicitud, el proceso de acuerdo con la invención también permite reducir la cantidad de dispersantes de policarboxilato para obtener determinada viscosidad de Brookfield™ cuando se utiliza en combinación con el compuesto de circonio. Cuando se utiliza en combinación con dispersantes de
30 poliacrilato, el uso de compuestos de circonio de acuerdo con la invención ofrece unos excelentes resultados en términos de estabilidad y contenido en sólidos de las suspensiones de carbonato cálcico redispersadas, resultando sorprendentemente equivalentes o incluso mejores que las obtenidas de acuerdo con las patentes WO 01 48093 y EP 0 850 685, además de reducir el DOC y la emisión de CO₂ fósil al

descomponerse el dispersante si se compara con las suspensiones obtenidas de acuerdo con las patentes antencionadas.

5 Por consiguiente, el problema técnico que debe resolverse puede resumirse de la siguiente manera:

Debido a las regulaciones más restrictivas, los expertos en la materia deben evitar estrictamente el uso de fosfato y deberán reducir la cantidad de policarboxilato necesario para obtener determinado grado de dispersión en suspensiones acuosas y/o 10 dispersiones acuosas de sustancia mineral. Además, deberá desarrollar un proceso para concentrar la sustancia mineral. De acuerdo con dichas regulaciones, también deberá desarrollar un proceso para redispersar el carbonato cálcico emitido durante el paso de reconcentración mecánica y/o térmica tras al menos un paso de molido en seco y/o en húmedo sin utilizar dispersante y con una baja concentración de materia seca; por 15 último, deberá satisfacer las necesidades del usuario final y mantener o mejorar alguna de las propiedades de los productos terminados, como por ejemplo la opacidad.

Ante la necesidad de solucionar este problema técnico, se ha conseguido desarrollar un nuevo proceso de fabricación de tal suspensión acuosa de carbonato cálcico.

20 Este proceso consiste en fabricar una suspensión acuosa con carbonato cálcico, preparándose dicha suspensión acuosa con carbonato cálcico añadiendo uno o más compuestos de circonio y posiblemente uno o más aditivos sin fosfato más como agentes potenciadores de la dispersión y/o molienda.

25 En una realización en particular, este proceso se caracteriza por tratarse de un proceso de mezclado durante el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una 30 emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se mezcla el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

5 uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se mezcla el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

En otra realización, este proceso se caracteriza por ser un proceso de molienda en el cual:

10 se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se muele el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como
15 agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

20 uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se muele el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

En otra realización en particular, este proceso se caracteriza por ser un proceso de
25 dispersión en el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se dispersa el compuesto
30 resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

35 uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa

de carbonato cálcico. Posteriormente, se dispersa el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

- 5 En otra realización, este proceso se caracteriza por ser un proceso de concentración en el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se concentra el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se concentra el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

- 20 En otra realización en particular, este proceso se caracteriza por ser un proceso de dispersión en el cual:

se añade carbonato cálcico en forma de torta de pigmento, como una torta de filtro prensa y/o una torta centrifugada y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferiblemente un contenido de agua por peso en seco de sustancias minerales superior al 20 % a una suspensión acuosa y/o a una emulsión acuosa y/o a una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

se mezcla uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa con una torta de pigmento como una torta de filtro prensa y/o con una torta

centrifugada y/o con una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferiblemente un contenido de agua por peso en seco de sustancias minerales superior al 20 %. Posteriormente, se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno
5 o más aditivos sin fosfatos más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

Cabe destacar que las suspensiones acuosas así obtenidas podrán reconcentrarse posteriormente por medios conocidos para los expertos en la materia, como por
10 ejemplo usando una centrífuga o un evaporador, y que durante esta fase de reconcentración podrá aumentarse la cantidad de carbonato cálcico en seco (polvo) y en suspensión (suspensión acuosa).

Por un lado, las suspensiones acuosas obtenidas son muy estables términos de
15 viscosidad de Brookfield™; por otra parte, le permiten al experto en la materia proporcionar al usuario final suspensiones muy concentradas de sustancia mineral que puede bombearse y fluye fácilmente, y/o concentrar una suspensión con un menor contenido en sólidos hasta obtener una forma con mayor contenido en sólidos (que contenga más del 45 % por peso en seco de sustancia mineral, posiblemente más del
20 65 % y posiblemente más del 78 % por peso en seco de sustancia mineral). Además, tales suspensiones hacen que no sea necesario usar agentes dispersantes que contengan compuestos de fosfato. Asimismo, contribuyen a reducir la cantidad de dispersantes con policarboxilato y/o de agentes potenciadores de la molienda que no cumplen el protocolo de Kioto cuando se utilizan en la presente invención. Por último, las
25 formulaciones acuosas y especialmente las formulaciones para papel y estucado de papel que contienen tales suspensiones acuosas presentan unas propiedades ópticas e incluso mejoradas, especialmente en términos de opacidad y/o de coeficiente de dispersión.

30 Cabe destacar que tales soluciones acuosas con compuestos de circonio son conocidas por los expertos en la materia desde hace años, especialmente en lo que respecta a su utilización como agentes de reticulación en formulaciones de revestimientos acuosos tal y como se describe en «Zirconium compounds find new uses in surface coatings» (Modern paint and coatings, February 1988, 4482, pp. 36-39). El hecho de que las
35 clases poliméricas del circonio puedan interactuar con los grupos funcionales de los

polímeros orgánicos hacen que resulten especialmente interesantes en tintas con base acuosa y revestimientos, dado que pueden mejorar su resistencia al calor y a la fricción: tal y como se indica en el artículo «Zirconium compounds in waterbased coatings» (Polymers paint colour Journal, March 9, 1988, 178, 4209, pp. 154-162), este es especialmente el caso de Bacote™ 20 (AZC: circonio carbonato amónico) y Zírgel™ K (KZC: circonio carbonato potásico) fabricados por Magnesium Elektron Ltd. También se sabe que alguno de estos compuestos puede utilizarse en formulaciones de revestimiento por chorro de tinta, donde pueden influir sobre las propiedades reológicas, ópticas y de impresión de estas tintas. Se comentan estos resultados del AZC (circonio carbonato amónico) y del ZAA (acetato de circonio) en «Influence of cationic additives on the rheological, optical, and printing properties of ink-jet coatings» (Polymers paint colour Journal, March 9, 1988, 178, 4209, pp. 154-162). No obstante, todos los documentos antemencionados se refieren al uso de compuestos de circonio en formulaciones acuosas que contienen polímeros orgánicos (principalmente aglutinantes que están muy entrecruzados con los compuestos de circonio antemencionados), lo que resulta completamente distinto a la presente invención, que se refiere a la reducción o eliminación de los polímeros orgánicos, más concretamente de los policarboxilatos, usados como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda en suspensiones acuosas de carbonato cálcico.

Por último, aunque no se pueden considerar estrictamente dentro del campo de aplicación de la presente invención, dado que no satisfacen las necesidades del experto en la materia de evitar completamente el uso de compuestos de fosfato, proporcionando suspensiones estables con un alto contenido en sólidos de más del 45 % por peso en seco de sustancia minera, posiblemente de más del 65% por peso en seco de sustancia mineral y posiblemente de más del 78 % por peso en seco de sustancia mineral, mantenimiento y/o mejorando las propiedades ópticas de los productos terminados y reduciendo el valor de COD respecto al mismo grado de dispersión de carbonato cálcico, se mencionan los siguientes documentos porque se refieren al uso de compuestos de circonio en suspensiones acuosas de sustancia minera, sin polímeros orgánicos, y a la mejora de las propiedades ópticas de los productos finales, como por ejemplo papel y estucados de papel.

La patente US 3 597 251 indica que pueden utilizarse óxido de zinc, óxido de circonio o mezclas de estos compuestos para mejorar la dispersión del carbonato cálcico en

agua, obteniendo así un contenido en sólidos del 55-80 % por peso en seco de sustancia mineral; no obstante, el uso de los productos antes mencionados se restringe a una combinación con dispersantes con fosfato, tal y como se indica en la reivindicación 1.

5

La EP 0 206 837 se refiere a un proceso para preparar un pigmento arcilloso usando una cantidad suficiente de una fuente de iones de circonio para mejorar las propiedades ópticas de un sustrato que contiene el pigmento. Se refiere al AZC como una de las mejores fuentes de iones de circonio para mejorar el brillo, la opacidad y el coeficiente de dispersión del papel formulado de acuerdo con esta invención. No obstante, dados los ejemplos ofrecidos, parece claro que para obtener suspensiones con un alto contenido en sólidos (mayor del 60 % por peso en seco de sustancia mineral), deberán utilizarse dispersantes convencionales a base de fosfato (véase el ejemplo 1 de la página 12); cuanto mayor sea la concentración de AZC, mejores serán las propiedades ópticas y menor la dispersibilidad de las partículas minerales (véase el ejemplo 2 de la página 15).

Por consiguiente, los expertos en la materia obviamente deducen de estos documentos que si bien podrán utilizarse compuestos de circonio para dispersar minerales como la arcilla y podrán obtenerse suspensiones muy concentradas, esto requerirá que se utilicen dispersantes a base de fosfato, con lo que se reducirá la dispersibilidad del mineral: dadas las nuevas normativas relativas al uso de productos contaminantes en la industria minera, esto es precisamente lo que querrá evitar.

Así, para poder satisfacer los distintos requisitos del experto en la materia: principalmente, habrá que evitar usar dispersantes que contengan fosfato y reducir al mínimo el uso de agentes potenciadores de la dispersión y/o la molienda a base de policarboxilato para obtener suspensiones estables de carbonato cálcico con un alto contenido en sólidos (más del 78 % por peso en seco de sustancia mineral), y/o para concentrar suspensiones poco concentradas de carbonato cálcico en una forma con alto contenido en sólidos (a más del 50 % por peso en seco de agua mineral, preferiblemente más del 65 % por peso en seco de sustancia mineral, y más preferiblemente a más del 75 % por peso en seco de sustancia mineral), y para mantener o posiblemente mejorar las propiedades ópticas (como por ejemplo aumentar la opacidad y/o el coeficiente de dispersión) de los productos finales.

Sorprendentemente, se ha descubierto un proceso nuevo para fabricar tales suspensiones con carbonato cálcico.

5 Este proceso consiste en fabricar una suspensión acuosa con carbonato cálcico, preparándose dicha suspensión acuosa con carbonato cálcico añadiendo uno o más compuestos de circonio y posiblemente uno o más aditivos sin fosfato más como agentes potenciadores de la dispersión y/o molienda.

10 En una realización en particular, este proceso se caracteriza por tratarse de un proceso de mezclado durante el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se mezcla el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

20 uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se mezcla el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

25 En otra realización, este proceso se caracteriza por ser un proceso de molienda en el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se muele el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

35 uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una

dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se muele el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

5

En otra realización en particular, este proceso se caracteriza por ser un proceso de dispersión en el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se dispersa el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

10

o bien,

uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se dispersa el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

15

20

En otra realización, este proceso se caracteriza por ser un proceso de concentración en el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se concentra el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

25

30

o bien,

uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se concentra el compuesto resultante,

posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

En otra realización en particular, este proceso se caracteriza por ser un proceso de
5 dispersión en el cual:

se añade carbonato cálcico en forma de torta de pigmento, como una torta de filtro prensa y/o una torta centrifugada y/o una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferiblemente un contenido de agua por peso en seco de sustancias minerales superior al
10 20 % a una suspensión acuosa y/o a una emulsión acuosa y/o a una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

15 o bien,

se mezcla uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa con una torta de pigmento como una torta de filtro prensa y/o con una torta centrifugada y/o con una torta obtenida mediante un proceso de
20 electroconcentración, teniendo dicha torta preferiblemente un contenido de agua por peso en seco de sustancias minerales superior al 20 %. Posteriormente, se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfatos más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

25

Preferiblemente, el proceso de la invención se caracteriza porque el compuesto de circonio es AZC, KZC o mezclas de estos compuestos.

También se caracteriza porque el compuesto de circonio se suministra en forma de
30 suspensión y/o solución acuosa con un contenido del 0,01-10 % por peso en seco del compuesto de circonio, más preferiblemente del 0,03-5 % por peso en seco del compuesto de circonio.

De acuerdo con la invención podrán utilizarse compuestos de circonio ya disponibles en el mercado. A continuación se citan ejemplos (pero no los únicos) de tales compuestos:

- Bacote™, fabricado por MEL CHEMICALS™, del tipo AZC.
- 5 - Zirmel™, fabricado por MEL CHEMICALS™, del tipo KZC.

El proceso de acuerdo con la invención también se caracteriza porque dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas que contienen carbonato cálcico se producen mediante un paso de reconcentración mecánica y/o térmica tras al menos un
10 paso de molido en seco y/o en húmedo sin que se utilice dispersante y con una concentración baja en materia seca (menos del 40 % por peso en seco), pasos que opcionalmente vienen seguidos por un nuevo paso de molido.

Este proceso también se caracteriza porque las suspensiones acuosas y/o las
15 dispersiones acuosas de carbonato cálcico obtenidas contienen más del 45 % por peso en seco de carbonato cálcico, preferiblemente más del 65 % por peso en seco, y más preferiblemente más del 78 % por peso en seco.

Otro objeto de la presente invención son las suspensiones acuosas y/o las dispersiones
20 acuosas de carbonato cálcico caracterizadas por obtenerse a partir del proceso definido por la invención.

Tales suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas se caracterizan por contener uno o más compuestos de circonio y posiblemente uno o más aditivos sin fosfato más como
agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

25 Más preferiblemente, tales suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas se caracterizan porque el compuesto de circonio es AZC, KZC o mezclas de estos.

Tales suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas se caracterizan también porque
30 podrán producirse mediante un paso de reconcentración mecánica y/o térmica tras al menos un paso de molido en seco y/o en húmedo sin que se utilice dispersante y con una concentración baja en materia seca (menos del 40 % por peso en seco), pasos que opcionalmente vienen seguidos por un nuevo paso de molido.

Tales suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas se caracterizan también porque pueden contener más del 45 % por peso en seco de carbonato cálcico, preferiblemente más del 65 % por peso en seco, y más preferiblemente más del 78 % por peso en seco.

- 5 Otro objeto de la invención se refiere a las formulaciones acuosas caracterizadas por contener suspensiones acuosas y/o dispersiones de carbonato cálcico de acuerdo con la invención.

- 10 Otro objeto de la presente invención es el pigmento mineral de carbonato cálcico seco obtenido tras el secado de dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas.

- 15 Otro objeto de la presente invención es el uso de dichas suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas y/o pigmentos minerales de carbonato cálcico en seco para la fabricación de papel y/o estucados de papel y/o revestimientos de plástico como cargas de plástico o para compuestos de pinturas con base acuosa y similares.

El último objeto de la presente invención son el papel, los plásticos y las pinturas que contengan dichas dispersiones acuosas y/o suspensiones acuosas y/o pigmentos minerales de carbonato cálcico.

- 20 Los siguientes ejemplos podrán ayudar al experto en la materia a comprender mejor la invención reivindicada por la siguiente Solicitud, si bien no deberán considerarse como exhaustivos.

EJEMPLOS

5 Nota:

Todas las "viscosidades de Brookfield™" mencionadas en el siguiente texto se refieren a viscosidades de Brookfield™ medidas mediante un equipo comercializado con dicho nombre, a 100 rpm, usando el módulo n.º 3.

10

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio en un proceso de fabricación de una suspensión con carbonato cálcico pero sin emplear dispersantes con fosfato. ✓

15 Más concretamente, ilustra el uso de un compuesto de circonio en un proceso de fabricación de una suspensión con carbonato cálcico dispersando carbonato cálcico en agua y realizando posteriormente una reconcentración pero sin emplear dispersantes con fosfato.

20 Prueba n.º 1.

Esta prueba ilustra la invención.

Se suspendieron 450 g de carbonato cálcico en polvo fabricados por OMYA™ con el nombre comercial Millicarb™ OG en 249 g de agua.

25 Esta suspensión mostró un contenido de sólidos del 64 % (peso en seco de sustancia mineral) y una viscosidad de Brookfield™ igual a 1730 mPa.s.

Tras haber añadido Zirmel™ 1000 al 0,70 % (peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral), que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™, se obtuvo una suspensión estable de carbonato cálcico con una viscosidad de Brookfield™ igual a 40 mPa.s. No se empleó ningún polímero de acrilato ni fosfato ni fue necesario para conseguir esta reducción de la viscosidad.

Posteriormente, se reconcentró la suspensión obtenida mediante un evaporador de laboratorio añadiendo Zirmel™ 1000 al 0,39 % (peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral).

Carbonato de
Zirconio y
Potasio

60

El contenido en sólidos final fue del 76,0 % (peso en seco de la sustancia mineral) y la suspensión presentó una viscosidad de Brookfield™ estable igual a 170 mPa.s. No se empleó polímero de acrilato ni fosfato, ni fue necesario para obtener esta concentración del 76 % de sólidos con esta viscosidad especialmente baja.

5

El resultado anterior demuestra la acción dispersante del AZC.

→ ? *antes este*

EJEMPLO 2

10 Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio en combinación con dispersantes de tipo poliacrilato, añadiéndose dichos dispersantes de tipo poliacrilato antes o durante la adición del compuesto de circonio, en un proceso de fabricación de una suspensión con carbonato cálcico a partir de una torta de filtro prensa o carbonato cálcico en polvo seco, y evitando el uso de fosfato como potenciador de la dispersión.

15 Más precisamente, se refiere al uso de un compuesto de circonio en combinación con dispersantes de tipo poliacrilato en un proceso para dispersar y en un caso para reconcentrar más una torta de filtro prensa de carbonato cálcico o polvo en seco.

Por último, ilustra que el uso de un proceso de acuerdo con la invención produce una dispersión de carbonato cálcico con una buena estabilidad en cuanto a viscosidad de

20 Brookfield™ y permite reducir la cantidad de dispersantes de poliacrilato con el mismo contenido en sólidos.

Para el ejemplo 2 y otros, se calculó el Carbono Orgánico Disuelto (COD) de dos agentes dispersantes representativos de la técnica anterior (polímero poliacrilato sódico y copolímero maleinato sódico/poliacrilato sódico) y fue respectivamente igual al

25 14,6 % y al 11,7 % respecto a la materia seca.

Estas mediciones se llevaron a cabo un equipo comercializado por la firma DR LANGE™ con el nombre comercial LCK 386. El principio de la medición se basa en un proceso de dos fases según el cual primero se expulsa el carbono inorgánico total mediante un agitador y posteriormente se oxida el carbono orgánico en dióxido de

30

carbono. El dióxido de carbono atraviesa una membrana hasta una cubeta de medición, donde sufre un cambio de color que se evalúa con un fotómetro.

Para el ejemplo 2 y otros ejemplos, se calculó para cada prueba el Carbono Orgánico Disuelto (COD) a partir de los valores de referencia del dispersante puro mencionados

35

anteriormente.

67

Prueba n.º 2.

Esta prueba ilustra los antecedentes de la invención.

- 5 Una torta de filtro prensa de carbonato cálcico (mármol básico noruego) con un contenido en sólidos del 65 % por peso en seco de sustancia mineral, y con las siguientes características granulométricas (medidas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- un diámetro medio igual a $0,63 \mu m$,
- el 92 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a $2 \mu m$,
- 10 - el 71% por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a $1 \mu m$,
- el 11 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a $0,2 \mu m$,

se dispersó usando un agente dispersante a base de poliacrilato sódico/fosfato sódico al

0,70 % (peso en seco de aditivos activos por peso en seco de sustancia mineral), que es una mezcla de poliacrilato sódico parcialmente neutralizado (con un peso molecular

- 15 M_w igual a 12'000 Dalton, medido mediante GPC) y fosfatos sódicos, producidos mezclando poliacrilato sódico al 40% y ácido fosfórico sólido al 85 % en una proporción 2:1 respecto al peso en seco activo de cada aditivo.

Posteriormente, la suspensión obtenida se reconcentró mediante un evaporador de laboratorio.

- 20 El contenido en sólidos final de la suspensión de carbonato fue igual a un 72,5 % por peso en seco de sustancia mineral, y la viscosidad de Brookfield™ medido a 100 rpm fue igual a 125 mPa.s. El contenido en poliacrilato sódico fue igual a 0,47 % expresado en peso en seco del polímero por peso en seco de la sustancia minera.

El valor COD fue igual a 0,10 %.

25

Prueba n.º 3.

Esta prueba ilustra los antecedentes de la invención.

- 30 La misma torta de filtro prensa de carbonato cálcico empleada en la prueba n.º 2, pero con un 70 % de sólidos, se dispersó usando poliacrilato sódico al 0,90 % (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido por GPC), basándose el contenido activo en el peso en seco de la sustancia mineral.

68

68

La suspensión obtenida tenía una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm superior a 1000 mPa.s.

El valor COD fue igual a 0,26 %.

5 Prueba n.º 4.

Esta prueba ilustra los antecedentes de la invención.

Una torta de filtro prensa de carbonato cálcico (mármol básico de Vermont) con un contenido en sólidos del 61 % por peso en seco de sustancia mineral, y con las
10 siguientes características granulométricas (medidas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- un diámetro medio igual a 0,71 μ m,
- el 90 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 μ m,
- el 64 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 μ m,
- el 7 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 μ m,

15 se dispersó usando un copolímero de maleinato sódico/poliacrilato sódico al 0,70 % (en peso en seco de los aditivos activos por peso en seco de la sustancia molecular) (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido por GPC, y una relación molar de ácido acrílico: ácido maleico igual a 7: 3), con un contenido activo basado en el peso en seco de la sustancia mineral, y reconcentrado hasta un 71,7 % de sólidos.

20 La suspensión obtenida tenía una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm igual a 230 mPa.s.

Posteriormente, la suspensión obtenida se reconcentró hasta un 73,1 % de sólidos añadiendo un 0,2 % adicional por peso del pigmento en seco para una adición total del 0,9 % por peso del mismo copolímero de maleinato sódico/poliacrilato sódico.

25 La suspensión obtenida tenía una viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm igual a 260 mPa.s.

No se pudo realizar una nueva reconcentración sin usar más del 1 % del mismo polímero orgánico por peso en seco de la sustancia mineral.

El valor COD fue igual a un 0,37 %.

30

Prueba n.º 5.

Esta prueba ilustra los antecedentes de la invención.

Se suspendieron 1812 g de carbonato cálcico en polvo fabricado por OMYA™ con el nombre comercial Hydrocarb™ 90-OG en 499 g de agua.

Esta suspensión mostró un contenido de sólidos del 78,3 % (peso en seco de sustancia mineral) y una viscosidad de Brookfield™ igual a 605 mPa.s. ✓

5

Prueba n.º 6.

Esta prueba ilustra la invención.

Se dispersó la misma torta de filtro prensa de carbonato cálcico empleada en la prueba
10 n.º 2 usando una combinación de:

- poliacrilato sódico al 0,26 % (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido por GPC, igual que el usado en la prueba 3), con un contenido activo basado en el peso en seco de la sustancia mineral,
- un 0,258 % en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de sustancia mineral, de un compuesto de zirconio carbonato amónico fabricado por MEL
15 CHEMICALS™ con el nombre comercial Bacote™ 20. D2C

Posteriormente, la suspensión obtenida se reconcentró mediante un evaporador de laboratorio.

El contenido en sólidos final de la suspensión de carbonato fue igual a un 75,5 % por
20 peso en seco de sustancia mineral, y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 390 mPa.s. Incluso con dicho alto contenido en sólidos de la suspensión, el contenido de poliacrilato sódico se reduciría en aproximadamente un tercio hasta solamente el 0,26 % comparado con la prueba 3. ✓

El valor COD fue igual a un 0,075 %. Este valor es inferior que los obtenidos en las
25 pruebas n.º 2, 3 y 4: por consiguiente, el proceso reivindicado por la invención le permite al experto en la materia reducir significativamente el valor COD, incluso con un contenido en sólidos comparable o mayor.

Prueba n.º 7.

30

Esta prueba ilustra la invención.

Se dispersó la misma torta de filtro prensa de carbonato cálcico empleada en la prueba
n.º 2 usando una combinación de:

- poliacrilato sódico al 0,26 % (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido por GPC, igual que el usado en la prueba 3), con un contenido activo basado en el peso en seco de la sustancia mineral;
 - un 0,28 % en peso en seco del polímero por peso en seco de sustancia mineral,
- 5 de un compuesto de zirconio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™ con el nombre comercial Zirmel™ 1000.

Posteriormente, la suspensión obtenida se reconcentró mediante un evaporador de laboratorio.

El contenido en sólidos final fue igual al 72,6 % por peso en seco de la sustancia mineral, y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 460 mPa.s.

El valor COD fue igual a un 0,075 %. Este valor es inferior que los obtenidos en las pruebas n.º 2, 3 y 4; por consiguiente, el proceso reivindicado por la invención le permite al experto en la materia reducir significativamente el valor COD usando un compuesto de zirconio distinto en comparación con la prueba 6.

15

Prueba n.º 8.

Esta prueba ilustra la invención.

Se dispersó la misma torta de filtro prensa de carbonato cálcico usada en la prueba n.º 2, ajustada hasta un contenido en sólidos del 53 % por peso en seco de sustancia mineral, usando una combinación de:

- poliacrilato sódico al 0,34 % (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido por GPC, igual que el usado en la prueba 3), con un contenido activo basado en el peso en seco de la sustancia mineral,
- 25 - un 0,52 % en peso en seco del polímero por peso en seco de sustancia mineral, de un compuesto de zirconio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™ con el nombre comercial Zirmel™ 1000.

Posteriormente, la suspensión obtenida se reconcentró mediante un evaporador de laboratorio.

30

El contenido en sólidos final fue igual al 74,1 % por peso en seco de la sustancia mineral, y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 235 mPa.s.

Los resultados anteriores demuestran que es posible dispersar el carbonato cálcico de acuerdo con la invención usando un compuesto de circonio en combinación con un dispersante con poliacrilato, evitando así el uso de un dispersante con fosfato.

Además, demuestras que se puede conseguir un mayor contenido en sólidos respecto a la técnica anterior manteniendo la estabilidad de la suspensión acuosa obtenida en términos de viscosidad de Brookfield™.

Por último, para una viscosidad de Brookfield™ similar y un mayor contenido en sólidos, los resultados anteriores demuestran que el proceso reivindicado por la invención permite reducir la cantidad de dispersantes con poliacrilato.

El valor COD fue igual a un 0,075 %. Este valor es inferior que los obtenidos en las pruebas n.º 2, 3 y 4: por consiguiente, el proceso reivindicado por la invención le permite al experto en la materia reducir significativamente el valor COD.

Prueba n.º 9.

15

Esta prueba ilustra la invención.

Se dispersó la misma torta de filtro prensa de carbonato cálcico usada en la prueba n.º 2, ajustada hasta un contenido en sólidos del 20 % por peso en seco de sustancia mineral, usando una combinación de:

- poliacrilato-sódico al 0,34 % (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido por GPC, igual que el usado en la prueba 3), con un contenido activo basado en el peso en seco de la sustancia mineral,
 - un 0,52 % en peso en seco del polímero por peso en seco de sustancia mineral, de un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL
- CHEMICALS™ con el nombre comercial Zirmel™ 1000.

Posteriormente, la suspensión obtenida se reconcentró mediante un evaporador de laboratorio.

Para los siguientes contenidos de sólidos se obtuvieron suspensiones estables de carbonato cálcico con las siguientes viscosidades de Brookfield™:

- con un contenido en sólidos del 69,6 % (por peso en seco de la sustancia mineral) se obtuvo una viscosidad de Brookfield™ de 395 mPa.s;
- con un contenido en sólidos del 71,7 % (por peso en seco de la sustancia mineral) se obtuvo una viscosidad de Brookfield™ de 480 mPa.s;
- con un contenido en sólidos del 75,1 % (por peso en seco de la sustancia mineral) se obtuvo una viscosidad de Brookfield™ de 800 mPa.s.

Los resultados anteriores demuestran que un proceso usando un compuesto de circonio de acuerdo con la invención permite concentrar hasta una forma con un alto contenido en sólidos una torta de filtro prensa de carbonato cálcico.

Además, las suspensiones obtenidas de acuerdo con la invención se mantienen estables en términos de viscosidad de Brookfield™.

El valor COD fue igual a un 0,11 %. Este valor es inferior que los obtenidos en las pruebas n.º 2, 3 y 4: por consiguiente, el proceso reivindicado por la invención le permite al experto en la materia reducir significativamente el valor COD.

10 Prueba n.º 10.

Esta prueba ilustra la invención.

Se añadió Zirmel™ 1000 al 0,084 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral), que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™, a 1981 g de la suspensión de la prueba 5.

Esta suspensión de carbonato cálcico obtenida presentó un contenido de sólidos del 78,3 % (peso en seco de sustancia mineral) y una viscosidad de Brookfield™ igual a 255 mPa.s.

Se añadió Zirmel™ 1000 al 0,359 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral), que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™, a 1636 g de la suspensión de la prueba 3D.

Se obtuvo una suspensión de carbonato cálcico muy estable con un contenido de sólidos del 78,3 % (por peso en seco de la sustancia mineral) y una viscosidad de Brookfield™ igual a 215 mPa.s.

Los resultados anteriores demuestran la acción dispersante del AZC.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio en un proceso de fabricación de una suspensión con carbonato cálcico.

Más concretamente, se refiere al uso de un compuesto de circonio en un proceso para moler carbonato cálcico.

Por último, ilustra que el uso de acuerdo con la invención de un compuesto de circonio como potenciador de la dispersión y/o de la molienda produce una suspensión de

carbonato cálcico molida, con una lata contenido en sólidos y con una buena estabilidad en términos de viscosidad de Brookfield™.

Prueba n.º 11.

5

Se molió en agua una suspensión de carbonato cálcico al 56 % por peso en seco de la sustancia mineral usando Zirmel™ 1000, que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™.

Posteriormente, se determinaron los valores granulométricos de las partículas usando un equipo Sedigraph™ 5100 comercializado por MICROMERITICS™ y en función de la cantidad de compuesto de circonio empleada.

- Cuando se utilizó Zirmel™ ~~1100~~ al 0,38 % (por peso en seco de la sustancia mineral), un 24 % de las partículas (por peso de la sustancia mineral) presentó un diámetro medio inferior a 1 µm;
- 15 - Cuando se utilizó Zirmel™ ~~1100~~ al 0,69 % (por peso en seco de la sustancia mineral), un 36 % de las partículas (por peso de la sustancia mineral) presentó un diámetro medio inferior a 1 µm;
- Cuando se utilizó Zirmel™ ~~1100~~ al 1,28 % (por peso en seco de la sustancia mineral), un 50 % de las partículas (por peso de la sustancia mineral) presentó un diámetro medio inferior a 1 µm;
- 20 - Cuando se utilizó Zirmel™ ~~1100~~ al 3,80 % (por peso en seco de la sustancia mineral), un 75 % de las partículas (por peso de la sustancia mineral) presentó un diámetro medio inferior a 1 µm;

Los resultados anteriores demuestran que el proceso reivindicado por la invención le permite al experto en la materia moler carbonato cálcico en agua hasta el nivel de finura deseado sin utilizar compuestos de fosfato o de poliacrilato.

EJEMPLO 4

30 Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio, en combinación con dispersantes de tipo poliacrilato, en un proceso de fabricación de una suspensión de carbonato cálcico pero sin emplear dispersantes con fosfato.

Más concretamente, se refiere al uso de un compuestos de circonio en combinación con dispersantes de tipo poliacrilato en un proceso para dispersar y reconcentrar
35 carbonato cálcico.

Por último, ilustra que el uso del proceso reivindicado por la invención produce una dispersión de carbonato cálcico estable en términos de viscosidad de Brookfield™ y que permite reducir la cantidad de dispersantes con poliacrilato necesaria para obtener la viscosidad deseada.

5

Prueba n.º 12.

Esta prueba ilustra los antecedentes de la invención.

1 m³ de una suspensión de carbonato cálcico con un contenido de sólidos del 72,6 % con las siguientes características granulométricas (determinadas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- un diámetro medio igual a 0,80 µ m,
 - el 88 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µ m,
 - el 61 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µ m,
 - 15 - el 8 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µ m,
- se produjo a partir de una suspensión acuosa de carbonato cálcico con un contenido de sólidos del 18,7 % por peso en seco de sustancia mineral usando un agente dispersante a base de poliacrilato sódico/fosfato sódico al 0,35 % (en peso en seco de los aditivos activos por peso en seco de la sustancia mineral) que es una mezcla de poliacrilato
- 20 sódico parcialmente neutralizado (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido mediante GPC) y fosfatos sódicos, producidos mezclando poliacrilato sódico al 40% y ácido fosfórico sólido al 85 % en una proporción 2:1 respecto al peso en seco activo de cada aditivo.

La suspensión se produjo mediante reconcentración térmica con un evaporador piloto.

25 El contenido en sólidos de la suspensión del carbonato fue igual al 72,6 % por peso en seco de la sustancia mineral, y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 200 mPa.s.

El valor COD fue igual a un 0,062 %.

El contenido de fosfato trisódico (Na₃PO₄) de la muestra respecto al peso en seco de la

30 sustancia mineral fue del 0,20 %.

Prueba n.º 13.

Esta prueba ilustra los antecedentes de la invención.

1 m³ de una suspensión de carbonato cálcico con un alto contenido en sólidos y con las siguientes características granulométricas (determinadas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- un diámetro medio igual a 0,61 μ m,
- 5 - el 94 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 μ m,
- el 73 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 μ m,
- el 14 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 μ m,

se produjo a partir de una suspensión acuosa de carbonato cálcico con un contenido de sólidos del 18,7 % por peso en seco de sustancia mineral usando un agente dispersante

- 10 a base de poliacrilato sódico/fosfato sódico al 0,68 % (en peso en seco de los aditivos activos por peso en seco de la sustancia mineral) que es una mezcla de poliacrilato sódico parcialmente neutralizado (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido mediante GPC) y fosfatos sódicos, producidos mezclando poliacrilato sódico al 40% y ácido fosfórico sólido al 85 % en una proporción 2:1 respecto al peso en seco
- 15 activo de cada aditivo.

La suspensión se produjo mediante reconcentración térmica en un evaporador piloto.

El contenido en sólidos de la suspensión del carbonato fue igual al 72,3 % por peso en seco de la sustancia mineral, y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 248 mPa.s.

- 20 El valor COD fue igual a un 0,125 %.

El contenido de fosfato trisódico (Na_3PO_4) de la muestra respecto al peso en seco de la sustancia mineral fue del 0,40 %.

Prueba n.º 14.

25

Esta prueba ilustra la invención.

1 m³ de una suspensión de carbonato cálcico con un alto contenido en sólidos y con las siguientes características granulométricas (determinadas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- 30 - un diámetro medio igual a 0,86 μ m,
- el 89 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 μ m,
 - el 59 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 μ m,
 - el 6 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 μ m,

se produjo a partir de una suspensión acuosa de carbonato cálcico con un contenido en sólidos del 22,0 % por peso en seco de sustancia mineral usando poliacrilato sódico al 0,22 % (en peso en seco de los aditivos activos por peso en seco de la sustancia mineral) (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido por GPC) y Zirmel™ 1000 al 0,23 %, que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™.

La suspensión se produjo mediante reconcentración térmica en un evaporador piloto. El contenido en sólidos de la suspensión del carbonato fue igual al 71,2 % por peso en seco de la sustancia mineral, y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 440 mPa.s.

El valor COD fue igual a 0,062 %. La concentración de fosfato en este ejemplo de la invención pudo eliminarse completamente en comparación con la prueba n.º 12.

Prueba n.º 15.

Esta prueba ilustra la invención.

1 m³ de una suspensión de carbonato cálcico con un alto contenido en sólidos y con las siguientes características granulométricas (determinadas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- un diámetro medio igual a 0,69 μ m,
- el 94 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 μ m,
- el 72 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 μ m,
- el 7 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 μ m,

se produjo a partir de una suspensión acuosa de carbonato cálcico con un contenido en sólidos del 17,8 % por peso en seco de sustancia mineral usando poliacrilato sódico al 0,28 % (en peso en seco de los aditivos activos por peso en seco de la sustancia mineral) (con un peso molecular M_w igual a 12'000 Dalton, medido por GPC) y Zirmel™ 1000 al 0,26 %, que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™.

La suspensión se produjo mediante reconcentración térmica en un evaporador piloto. El contenido en sólidos de la suspensión del carbonato fue igual al 71,2 % por peso en seco de la sustancia mineral, y la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 840 mPa.s.

Tras haber añadido un 0,1 % adicional de Zirmel™, la viscosidad de Brookfield™ medida a 100 rpm fue igual a 420 mPa.s.

El valor COD fue igual a un 0,081 %.

La concentración de fosfato en este ejemplo de la invención se eliminó completamente en comparación con la prueba n.º 13.

En comparación con las pruebas n.º 12 y 13, las pruebas n.º 14 y 15 demuestran que el uso de un compuesto de circonio en combinación con poliacrilato, de acuerdo con la invención, produce dispersiones acuosas de carbonato cálcico estables en términos de viscosidad de Brookfield™ sin utilizar fosfato.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra el uso de un compuesto de circonio en un proceso de fabricación de una suspensión con carbonato cálcico pero sin emplear dispersantes con fosfato añadiendo el compuesto de circonio directamente a una torta de filtro prensa de carbonato cálcico.

En este ejemplo, el proceso reivindicado por la invención también se caracteriza porque se introduce carbonato cálcico en seco durante la fase de reconcentración.

Por último, este ejemplo también muestra que un proceso de acuerdo con la invención también le permite al experto en la materia dispersar carbonato cálcico en agua para obtener un alto contenido en sólidos (mayor del 70 % por peso en seco de sustancia mineral) y una buena estabilidad en términos de viscosidad de Brookfield™.

Prueba n.º 16.

Esta prueba ilustra la invención.

450 g torta de filtro prensa de carbonato cálcico con un contenido en sólidos del 65,5 % (por peso en seco de sustancia mineral) y con las siguientes características granulométricas (medidas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- el 98 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µ m,
- el 77 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µ m,
- el 13,7 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µ m,

y sin otras sustancias químicas se dispersaron usando Zirmel™ 1000 al 0,60 %, en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral, que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™, y se amasaron.

- 5 Posteriormente, se añadió durante la agitación un dispersante a base de poliacrilato al 0,03 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral) fabricado por COATEX™ con el nombre comercial Coatex™ GXN.

Posteriormente, la suspensión obtenida se reconcentró mediante un evaporador de laboratorio añadiendo posteriormente Bacote™ 20 al 0,10 % (en peso en seco del
10 aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral), que es un compuesto de circonio carbonato amónico fabricado por MEL CHEMICALS™.

El contenido en sólidos final fue igual al 71,0 % (en peso en seco de la sustancia mineral) y la suspensión fue estable y presentó una viscosidad de Brookfield™ igual a 270 mPa.s.

- 15 El valor COD fue igual a un 0,009 %. Este valor es significativamente menor que el obtenido durante la prueba n.º 13 que ilustra la técnica anterior; así el proceso reivindicado por la invención le permite al experto en la materia reducir significativamente la cantidad de dispersantes a base de policarboxilato, reduciendo así el valor COD.

20

Prueba n.º 17.

Esta prueba ilustra la invención.

- 967 g torta de filtro prensa de carbonato cálcico con un contenido en sólidos del 65,5%
25 y con las siguientes características granulométricas (medidas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- el 98 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µ m,
- el 77 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µ m,
- el 13,7 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2
30 µ m,

y sin otras sustancias químicas se dispersaron usando Bacote™ 20 al 0,60 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral), que es un compuesto de circonio carbonato amónico fabricado por MEL CHEMICALS™, y se amasaron.

Posteriormente, se añadió durante la agitación un dispersante a base de poliacrilato al 0,03 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral) fabricado por COATEX™ con el nombre comercial Coatex™ GXN.

La suspensión presentó un contenido en sólidos del 65,0 % (por peso en seco de la sustancia mineral) y se reconcentró añadiendo el mismo carbonato cálcico en forma de polvo deshidratado por aspersión hasta obtener un contenido en sólidos del 71,2 %.

Tras haber añadido Batote™ 20 al 0,60 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral) y Coatex™ GXN al 0,03 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral), se obtuvo una suspensión estable de carbonato cálcico con una viscosidad de Brookfield™ igual a 280 mPa.s.

El valor COD fue igual a un 0,009 %. Este valor es significativamente menor que el obtenido durante la prueba n.º 13 que ilustra la técnica anterior; así el proceso reivindicado por la invención le permite al experto en la materia reducir significativamente la cantidad de dispersantes a base de policarboxilato, reduciendo así el valor COD.

Prueba n.º 18.

Esta prueba ilustra la invención.

964 g torta de filtro prensa de carbonato cálcico con un contenido en sólidos del 65,5 % y con las siguientes características granulométricas (medidas con un equipo Sedigraph™ 5100):

- el 98 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 2 µm,
- el 77 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 1 µm,
- el 13,7 % por peso de las partículas tienen un diámetro medio inferior a 0,2 µm,

y sin otras sustancias químicas se fluidificaron añadiendo una mezcla de Bacote™ 20 al 0,30 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral), que es un compuesto de circonio carbonato amónico fabricado por MEL CHEMICALS™, y Ziermel™ al 0,30 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral), que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL CHEMICALS™, y se amasó.

Posteriormente, se añadió más Coatex™ GXN al 0,03 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco de la sustancia mineral) durante la agitación. La suspensión presentó un contenido en sólidos del 65,5 % (por peso en seco de la sustancia mineral)

y se reconcentró añadiendo el mismo carbonato cálcico en forma de polvo deshidratado por aspersión en presencia de Coatex™ GXN al 0,03 % (en peso en seco del aditivo activo por peso en seco del aditivo activo mineral) hasta obtener un contenido en sólidos del 71,0 %.

5 El valor COD fue igual a un 0,009 %.

Tras la adición de una mezcla de Bacote™ 20 al 0,30 % y de Zirmel™ 1000 al 0,3 %, que es un compuesto de circonio carbonato potásico fabricado por MEL

10 CHEMICALS™, y Coatex™ GXN al 0,03 %, en peso en seco del aditivo activo por peso en seco del polvo mineral deshidratado por aspersión añadido, y ajustando el pH a 10 mediante una solución de hidróxido de potasio, se obtuvo una suspensión estable de carbonato cálcico con una viscosidad de Brookfield™ igual a 173 mPa.s.

El valor COD fue igual a un 0,017 %. Estos valores COD son significativamente menores que los obtenidos durante la prueba n.º 13 y que ilustran la técnica anterior;

15 así el proceso reivindicado por la invención le permite al experto en la materia reducir significativamente la cantidad de dispersantes a base de policarboxilato, reduciendo así el valor COD.

Además, las pruebas n.º 16-18 demuestran claramente que un proceso de acuerdo con la invención permite fabricar una suspensión estable con carbonato cálcico, sin utilizar

20 dispersantes a base de fosfato, añadiendo el compuesto de circonio directamente a una torta de filtro prensa de carbonato cálcico, reconcentrando posteriormente y añadiendo el carbonato cálcico en seco a continuación.

EJEMPLO 6

25

Este ejemplo ilustra el uso de una suspensión con carbonato cálcico que contiene uno o más compuestos de circonio, y fabricada usando el proceso reivindicado por la invención, para producir colores de estucado que se utilizarán posteriormente para estucar papel.

30 Este ejemplo también ilustra papeles producidos de acuerdo con la invención y con alguna de sus propiedades ópticas mejoradas por el uso de una suspensión con carbonato cálcico y con uno o más compuestos de circonio de acuerdo con la invención.

en este ejemplo, se formularon composiciones de estucado de papel usando varias suspensiones de carbonato cálcico que representan la técnica anterior y otras que representan la invención.

La composición de cada color de estucado fue la siguiente (expresada en términos de partes por peso de los productos secos):

Suspensión con carbonato cálcico	
(carbonato cálcico fabricado por OMYA™):	80
Hydragloss™ 90	
(arcilla de HUBER™) :	20
Coatex™ GXN	
(dispersante fabricado por COATEX™):	0,1
DOW™ Latex 966	
(aglutinante de látex fabricado por DOW™ CHEMICALS):	11
CMC Finnfix™ 10	
(coboximetilcelulosa fabricada por METSA SERLA™):	0,5
PVA Mowiol™ 6-98	
(alcohol polivinílico fabricado por CLARIANT™):	0,4
Blancophor™ P	
(abrillantador óptico fabricado por CIBA™):	0,6

Se compararon los colores de los estucados usando estucados sencillos a doble cara en papel soporte sin madera de 58 g/m² con una velocidad de la estucadora de 1'200 m/min; el peso de los estucados aplicados fue de 11,0 y 12,5 g/m.

El papel se calandró con una carga de línea de 250 y 270 kN/m y a una temperatura de 80 °C usando un Voith™ Sulzer Supercalender a 11 Nips.

En todos los casos se midió la opacidad mediante un equipo Elephro™ 3000 de acuerdo con la norma DIN 53146

30 Prueba n.º 19.

Esta prueba ilustra la técnica anterior y utiliza la suspensión de carbonato cálcico obtenida para la prueba n.º 12.

La opacidad medida tras el calandrado a 250 kN/m y normalizado a 83 g/m² fue del 88,0 %.

5 La opacidad medida tras el calandrado a 270 kN/m y normalizado a 83 g/m² fue del 87,8 %.

Prueba n.º 20.

10 Esta prueba ilustra la técnica anterior y utiliza la suspensión de carbonato cálcico obtenida para la prueba n.º 13.

La opacidad medida tras el calandrado a 250 kN/m y normalizado a 83 g/m² fue del 88,0%.

15 La opacidad medida tras el calandrado a 270 kN/m y normalizado a 83 g/m² fue del 87,6 %.

Prueba n.º 21.

20 Esta prueba ilustra la invención y utiliza la suspensión de carbonato cálcico obtenida para la prueba n.º 14.

La opacidad medida tras el calandrado a 250 kN/m y normalizado a 83 g/m² fue del 88,2 %.

25 La opacidad medida tras el calandrado a 270 kN/m y normalizado a 83 g/m² fue del 88,2 %.

30 Los resultados anterior indican que un papel que contiene dispersiones acuosas de acuerdo con la invención presenta unos valores de opacidad iguales e incluso ligeramente mejorados.

Prueba n.º 22.

Esta prueba ilustra la invención y utiliza la suspensión de carbonato cálcico obtenida para la prueba n.º 15.

5

La opacidad medida tras el calandrado a 250 kN/m y normalizado a 83 g/m² fue del 88,3 %.

10

La opacidad medida tras el calandrado a 270 kN/m y normalizado a 83 g/m² fue del 87,8 %.

Los resultados anterior indican que un papel que contiene dispersiones acuosas de acuerdo con la invención presenta unos valores de opacidad iguales e incluso ligeramente mejorados.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de una suspensión acuosa con carbonato cálcico
5 caracterizado porque dicha suspensión acuosa con carbonato cálcico se prepara
añadiendo uno o más compuestos de circonio y posiblemente uno o más aditivos sin
fosfato más como agentes potenciadores de la dispersión y/o molienda.

2. Proceso conforme con la reivindicación 1 caracterizado por ser un proceso de
10 molido en el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de
suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una
emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más
15 compuestos de circonio. Posteriormente, se muele el compuesto resultante,
posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como
agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión
20 acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una
dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa
de carbonato cálcico. Posteriormente, se muele el compuesto resultante,
posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como
agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

25

3. Proceso conforme con la reivindicación 1 caracterizado por ser un proceso de
dispersión en el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de
30 suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una
emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más
compuestos de circonio. Posteriormente, se dispersa el compuesto
resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan
como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

35

o bien,

60

uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se dispersa el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

4. Proceso conforme con la reivindicación 1 caracterizado por ser un proceso de concentración en el cual:

se añade carbonato cálcico en seco y/o en forma de dispersión acuosa o de suspensión acuosa o de torta filtro prensa a una suspensión acuosa y/o una emulsión acuosa y/o una solución acuosa que contiene uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se concentra el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa y/o de solución acuosa se añaden a una dispersión acuosa o a una suspensión acuosa o a una torta filtro de prensa de carbonato cálcico. Posteriormente, se concentra el compuesto resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

5. Proceso conforme con la reivindicación 1 caracterizado por ser un proceso de dispersión en el cual:

se añade carbonato cálcico en forma de torta de pigmento seleccionada a partir de una torta de filtro prensa y/o de una torta centrifugada y/o de una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferiblemente un contenido de agua por peso en seco de sustancias minerales superior al 20 % a una suspensión acuosa y/o a una emulsión acuosa que contenga uno o más compuestos de circonio. Posteriormente, se dispersa la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos

86

sin fosfato más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda;

o bien,

5 se mezcla uno o más compuestos de circonio en seco y/o en forma de suspensión acuosa y/o de emulsión acuosa con una torta de pigmento seleccionada a partir de una torta de filtro prensa y/o de una torta centrífuga y/o de una torta obtenida mediante un proceso de electroconcentración, teniendo dicha torta preferiblemente un contenido de agua por peso en seco de sustancias minerales superior al 20 %.

10 Posteriormente, se mezcla la composición resultante, posiblemente con uno o más aditivos sin fosfatos más que actúan como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

6. Un proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el compuesto de circonio es circonio carbonato amónico, circonio carbonato potásico o mezclas de estos.

15

7. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el compuesto de circonio se suministra en forma de suspensión acuosa y/o solución acuosa y/o emulsión acuosa con un contenido del 0,01-10 % por peso en seco del compuesto de circonio, más preferiblemente del 0,03-5 % por peso en seco del compuesto de circonio.

20

8. Proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque las suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas que contienen carbonato cálcico se producen mediante un paso de concentración mecánica y/o térmica tras al menos un paso de molido en seco y/o en húmedo sin que se utilice dispersante y con una concentración baja en materia seca (menos del 40 % por peso en seco), pasos que opcionalmente vienen seguidos por un nuevo paso de molido.

25

9. Suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato cálcico caracterizadas por obtenerse mediante un proceso conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

30

10. Suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato cálcico de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizadas por contener más del 45 % por peso en seco de carbonato cálcico, preferiblemente más del 65 % por peso en seco de carbonato cálcico, y más preferiblemente más del 78 % por peso en seco de carbonato cálcico.

5

11. Suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato cálcico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10 caracterizadas por contener uno o más compuestos de circonio y posiblemente uno o más aditivos sin fosfato más como agentes potenciadores de la dispersión y/o de la molienda.

10

12. Suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato cálcico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 caracterizadas porque el compuesto de circonio es circonio carbonato amónico, circonio carbonato potásico o mezclas de estos.

15

13. Proceso para obtener un pigmento mineral de carbonato cálcico seco caracterizado por el secado de suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato cálcico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.

20

14. Pigmento mineral de carbonato cálcico en seco caracterizado por obtenerse mediante un proceso conforme con la reivindicación 13.

15. Uso de suspensiones acuosas y/o dispersiones acuosas de carbonato cálcico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, y/o de pigmentos minerales de carbonato cálcico en seco de acuerdo con la reivindicación 14, para la fabricación de papel, de revestimientos de plástico y/o de estucados de papel, como carga para composiciones de pintura con base acuosa o plásticos.

25

16. Papel, plásticos y pinturas que contengan dispersiones acuosas y/o suspensiones acuosas de carbonato cálcico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 y que contengan pigmentos minerales de carbonato cálcico en seco de acuerdo con la reivindicación 14.

30

RESUMEN

La presente invención tiene como objeto proporcionar un proceso para fabricar
5 suspensiones acuosas con carbonato cálcico, preparándose dichas suspensiones
acuosas con carbonato cálcico añadiendo uno o más compuestos de circonio y
posiblemente uno o más aditivos sin fosfato más como agentes potenciadores de la
dispersión y/o molienda. Otro objeto de la presente invención se refiere a las
suspensiones con carbonato cálcico así obtenidas y a los pigmentos minerales de
10 carbonato cálcico en seco resultantes del secado de dichas suspensiones. Otro objeto
de la invención es el uso de dichas suspensiones y de dichos pigmentos minerales
secos para la fabricación de papel y de revestimientos de plástico como carga para
composiciones de pintura con base acuosa, plásticos y similares. Los papeles, pinturas
y plásticos que contengan dichas suspensiones y dichos pigmentos secos son también
15 objeto de la presente invención.

PCT

REQUÊTE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
(12 caractères au maximum)

BR0148/PCT

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION	
Process to disperse and/or grind and/or concentrate calcium carbonate in aqueous media using an aqueous solution containing zirconium compounds.	
Cadre n° II DÉPOSANT ☐ Cette personne est aussi inventeur	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)	n° de téléphone
OMYA Development AG 42 Baslerstrasse, 4685 OFTRINGEN SWITZERLAND	n° de télécopieur
	n° de téléimprimeur
	n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office
Nationalité (nom de l'Etat) : CH	Domicile (nom de l'Etat) : CH
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☒ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire	
Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)	Cette personne est :
BURI Matthias Mätteliweg 20 ROTHRIST - 4852 SWITZERLAND	☐ déposant seulement ☒ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)
	n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office
Nationalité (nom de l'Etat) : CH	Domicile (nom de l'Etat) : CH
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire	
☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.	
Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE	
La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/à été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme: ☒ mandataire ☐ représentant commun	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)	n° de téléphone
HESSANT Eric chez COATEX S.A.S. 35 Rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY FRANCE	+33 (0)4-72-08-20-44
	n° de télécopieur
	+33 (0)4-72-08-20-32
	n° de téléimprimeur
	n° sous lequel le mandataire est inscrit auprès de l'office
☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/à été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.	

Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.) SCHOELKOPF Joachim Buechbühlstrasse 3 KILLWANGEN - 8956 SWITZERLAND		Cette personne est : ☐ déposant seulement ☒ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office
Nationalité (nom de l'Etat) : DE	Domicile (nom de l'Etat) : CH	
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire		
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.) KAESSBERGER Michael Schauensee 32 SEMPACH - 6204 SWITZERLAND		Cette personne est : ☐ déposant seulement ☒ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office
Nationalité (nom de l'Etat) : DE	Domicile (nom de l'Etat) : CH	
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire		
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)		Cette personne est : ☐ déposant seulement ☐ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office
Nationalité (nom de l'Etat) :	Domicile (nom de l'Etat) :	
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire		
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)		Cette personne est : ☐ déposant seulement ☐ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office
Nationalité (nom de l'Etat) :	Domicile (nom de l'Etat) :	
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire		
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)		Cette personne est : ☐ déposant seulement ☐ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office
Nationalité (nom de l'Etat) :	Domicile (nom de l'Etat) :	
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique seulement ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire		
☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.		

Cadre n° V DÉSIGNATIONS				
Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.				
Cependant,				
☐	DE Allemagne n'est désignée pour aucun titre de protection nationale			
☐	JP Japon n'est désigné pour aucun titre de protection nationale			
☐	KR République de Corée n'est désignée pour aucun titre de protection nationale			
☐	RU Fédération de Russie n'est désignée pour aucun titre de protection nationale			
(Les cases mentionnées ci-dessus peuvent seulement être utilisées pour exclure (irrévocablement) les désignations concernées si, au moment du dépôt, la demande internationale revendique dans le cadre n° VI la priorité d'une demande nationale antérieure déposée dans l'État considéré, afin d'éviter que cette demande nationale antérieure ne cesse de produire ses effets en vertu de la législation nationale. Voir les notes relatives au cadre n° V en ce qui concerne les conséquences de telles dispositions de la législation nationale dans ces États.)				
Cadre n° VI REVENDICATION DE PRIORITÉ				
La priorité de la ou des demandes antérieures suivantes est revendiquée :				
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays ou membre de l'OMC	demande régionale : * office régional	demande internationale : office récepteur
point 1) 26 juillet 2005 (26/07/2005)	05 076 705.2		EP	
point 2)				
point 3)				
☐ D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.				
L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus sous :				
☐ tous les points	☐ le point 1)	☐ le point 2)	☐ le point 3)	☐ autre, voir le cadre supplémentaire
* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, indiquer au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle ou un membre de l'Organisation mondiale du commerce pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)(ii)) :				
Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE				
Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) :				
ISA / O.E.B.				
Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :				
Date (jour/mois/année)	Numéro	Pays (ou office régional)		
14 Septembre 2006 (14/09/2006)	-	EP		
Cadre n° VIII DÉCLARATIONS				
Les déclarations suivantes figurent dans les cadres n° VIII.i) à v) (cocher ci-dessous la ou les cases appropriées et indiquer dans la colonne de droite le nombre de chaque type de déclaration) :				Nombre de déclarations
☐	cadre n° VIII.i)	déclaration relative à l'identité de l'inventeur	:	
☐	cadre n° VIII.ii)	déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	:	
☐	cadre n° VIII.iii)	déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité d'une demande antérieure	:	
☐	cadre n° VIII.iv)	déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	:	
☐	cadre n° VIII.v)	déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	:	

Cadre n° IX BORDEREAU; LANGUE DE DÉPÔT	
La présente demande internationale contient :	Le ou les éléments suivants sont joints à la présente demande internationale (cocher la ou les cases appropriées et indiquer dans la colonne de droite le nombre de chaque élément) :
a) sur papier le nombre de feuilles suivant :	
requête (y compris la ou les feuilles pour déclaration) :	4
description (à l'exception du listage des séquences ou des tableaux y relatifs) :	35
revendications :	4
abrégé :	1
dessins :	0
Sous-total de feuilles :	44
listage des séquences :	
tableaux y relatifs :	
(pour les deux éléments, nombre réel de feuilles s'ils sont déposés sur papier, qu'ils soient ou non également déposés sous forme électronique; voir c) ci-après)	
Nombre total de feuilles :	44
b) ☐ seulement sous forme électronique (instruction 801.a)ii)	
i) ☐ listage des séquences	
ii) ☐ tableaux y relatifs	
c) ☐ également sous forme électronique (instruction 801.a)iii)	
i) ☐ listage des séquences	
ii) ☐ tableaux y relatifs	
Type et nombre de supports (disquette, CD-ROM, CD-R ou autre) sur lesquels figurent le ou les :	
i) ☐ listage des séquences :	
ii) ☐ tableaux y relatifs :	
(exemplaires supplémentaires à indiquer aux points 9.ii) ou 10.ii), dans la colonne de droite)	
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :	Langue de dépôt de la demande internationale : Anglaise
Cadre n° X SIGNATURE DU DÉPOSANT, DU MANDATAIRE OU DU REPRÉSENTANT COMMUN	
À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et à quel titre l'intéressé signe (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête).	
 HESSANT Eric (Le Mandataire) Le 10 juillet 2006	

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :	2. Dessins : ☐ reçus : ☐ non reçus :
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	
5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	6. ☐ Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche

Réservé au Bureau international
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :

Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci.

PCT

FEUILLE DE CALCUL DES TAXES

Annexe de la requête

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Timbre à date de l'office récepteur

Référence du dossier du
déposant ou du mandataire

BR0148/PCT

Déposant

OMYA Development AG

CALCUL DES TAXES PRESCRITES

1. TAXE DE TRANSMISSION 64,00 [T]

2. TAXE DE RECHERCHE 1615,00 [S]

Recherche internationale à effectuer par O.E.B.
(Si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont
compétentes pour effectuer la recherche internationale, inscrire le nom de
celle qui est choisie pour l'effectuer.)

3. TAXE INTERNATIONALE DE DÉPÔT

Lorsque les points b) ou c) du cadre n° IX s'appliquent, reporter le sous-total des feuilles } 44
Lorsque les points b) et c) du cadre n° IX ne s'appliquent pas, reporter le nombre total de feuilles }

[1] 30 premières feuilles 900,00 [1]

[2] 14 x 10,00 = 140,00 [2]
nombre de feuilles taxe par feuille
au-delà de 30

[3] composante supplémentaire (seulement si le listage des séquences
ou les tableaux y relatifs sont déposés sous forme électronique en
vertu de l'instruction 801 a)i), ou à la fois sous cette forme et sur
papier, en vertu de l'instruction 801 a)ii)) :

400 x = [3]
taxe par feuille

Additionner les montants portés dans les cadres
[1], [2] et [3] et inscrire le total dans le cadre I 1040,00 [I]

(Les déposants de certains États ont droit à une réduction de 75 % de la taxe
internationale de dépôt. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) droit
à cette réduction, la somme devant figurer sous I représente 25 % de la taxe
internationale de dépôt.)

4. TAXE AFFÉRENTE AU DOCUMENT DE PRIORITÉ (le cas échéant) - [P]

5. TOTAL DES TAXES DUES 2719,00

Additionner les montants portés dans les cadres T, S, I et P et inscrire
le résultat dans le cadre TOTAL

TOTAL

MODE DE PAIEMENT (Les offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de tous ces modes de paiement)

- ☐ autorisation de débiter un compte de dépôt (voir ci-dessous) ☐ mandat postal ☐ espèces ☐ coupons
☐ chèque ☐ traite bancaire ☐ timbres fiscaux ☒ autre (préciser) : Virement

AUTORISATION DE DÉBITER (OU CRÉDITER) UN COMPTE DE DÉPÔT

(Les offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de ce mode de paiement)

- ☐ Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus.
☐ (Cette case ne peut être cochée que si les conditions relatives aux comptes
de dépôt établies par l'office récepteur le permettent) Autorisation de
débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédant - dans le
paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.
☐ Autorisation de débiter le montant de la taxe afférente à l'établissement
du document de priorité.

Office récepteur : RO/

N° du compte de dépôt :

Date :

Nom :

Signature :

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

07 MAI 2007

To:

COATEX S.A.S.
Attn: Messant, Eric
35 Rue Ampere
Z.I. Lyon Nord
FR-69730 Genay
FRANCE

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

07/07/2007
Modif claims?
(PCT Rule 44.1)

Date of mailing (day/month/year)	07/05/2007
Applicant's or agent's file reference BR0148/PCT	FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/IB2006/001945 ✓	International filing date (day/month/year) 11/07/2006 ✓
Applicant OMYA DEVELOPMENT AG	

- ☒ The applicant is hereby notified that the International search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.
Filing of amendments and statement under Article 19:
The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):
When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the International Search Report.
Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 338.82.70
For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.
- ☐ The applicant is hereby notified that no International search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.
- ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:
 - ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
 - ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.
- Reminders**
Shortly after the expiration of 18 months from the priority date, the International application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the International application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for International publication.
The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an International preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.
Within 19 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.
In respect of other designated Offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.
See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the PCT Applicant's Guide, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority  European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Nadia Rousseau
--	--------------------------------------

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the *PCT Applicant's Guide*, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions, respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report and the written opinion of the International Searching Authority, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Annexes B1 and B2).

The attention of the applicant is drawn to the fact that amendments to the claims under Article 19 are not allowed where the International Searching Authority has declared, under Article 17(2), that no international search report would be established (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, paragraph 286).

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 18 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

07 MAI 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference BR0148/PCT	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/IB2006/001945	International filing date (day/month/year) 11/07/2006	(Earliest) Priority Date (day/month/year)
Applicant OMYA DEVELOPMENT AG		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. III)

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the drawings,

- a. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____
☐ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/001945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/02 C01F11/18 C09C3/04 D21H17/00 D21H19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09C C01F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 597 251 A (DANIEL KAUFMAN) 3 August 1971 (1971-08-03) cited in the application the whole document	1-16
A	US 4 640 716 A (CLELAND ET AL) 3 February 1987 (1987-02-03) cited in the application the whole document	1-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200332 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2003-334080 XP002344977 & CN 1 359 986 A (UNIV CHINESE GEOLOGICAL WUHAN) 24 July 2002 (2002-07-24) the whole document	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2007

Date of mailing of the international search report

07/05/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 6418 Patentkan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arnotte, Emmanuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/001945

Category: DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 03, 27 February 1998 (1998-02-27) & JP 09 302142 A (FUKUJI CHEM IND CO LTD), 25 November 1997 (1997-11-25) the whole document	1-16

160

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/001945

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3597251	A	03-08-1971	NONE	
US 4640716	A	03-02-1987	CA 1275151 C EP 0206837 A2 JP 62001757 A	16-10-1990 30-12-1986 07-01-1987
CN 1359986	A	24-07-2002	NONE	
JP 09302142	A	25-11-1997	NONE	

700

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/B2006/001945

International filing date (day/month/year)
11.07.2006

Priority date (day/month/year)
25.07.2005

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C09C1/02 C01F11/18 C09C3/04 D21H17/00 D21H19/00

Applicant
OMYA DEVELOPMENT AG

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 65.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Please send the following address to the ISA:

ISA
P.O. Box 1000
CH-1000 Lausanne, Switzerland

Attention: International Searching Authority

Telephone: +41 21 318 1111

Facsimile: +41 21 318 1112

E-mail: isa@epo.org

101

102

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/IB2006/001945

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

102

103

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/IB2006/001945

Box No. V Reasoned statement under Rule 43b/s.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-16</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-16</u>
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-16</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

103

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)

International application No.

PCT/IB2006/001945

Claim 1

Present claim 1 relates to a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry in the presence of one or more zirconium compounds and possibly a **phosphate-free** additive.

Claim 2 refers to claim 1 and is "characterized in that it is a grinding process"

D1 = US 3597251 discloses a calcium carbonate slurry containing up to 0.5 wt% of for instance zirconium oxide.

D1 further teaches on column 2 lines 25 ff that the technical problem it addresses is to *"further improve the dispersion of the calcium carbonate pigment over that achieved with the conventional prior art dispersant, such as disclosed in US Pat N° 2,750,299..."* (sic, emphasis added).

It can be seen that the said conventional dispersant is a *"complex phosphate-type material"* (see col2 line26-27).

It is considered that the general idea of D1 does not teach away from the use of the said conventional phosphate-type dispersant, but rather teaches (D1 Col2 line 29-32), to introduce an additional additive to the slurry to solve the problem addressed.

Hence, claim 1 of D1 shows that the aqueous calcium carbonate slurry still contains from 0.2 to 2% **phosphate dispersant**, and some zirconium oxide.

In view of D1, the objective technical problem addressed by the present application, is how to avoid the use of the said phosphate-type dispersants.

Since none of the documents of the search report suggest to completely abandon the use of the said phosphate-type dispersants and at the same time teach or suggest to try to replace them by other phosphate-free additives, this Authority considers the solution to the said objective problem as being inventive.

In other words, the documents of the Search Report all suggest the fact that zirconium compounds in **combination** with **phosphate dispersants** can be used to increase the dispersion of calcium carbonate in water.

In turn, none of the said documents anticipate or suggest the fact that the said zirconium compounds - in the absence of any phosphate containing additives - could solve the

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/IB2006/001945

technical problems addressed by the present application (see page 8 lines 12-22).

The same conclusion applies to the dependent claims.

The calcium carbonate-containing slurry comprising of one or more zirconium compounds and no phosphate-containing additives not being anticipated or suggested by the prior art literature, present product by process claims 9,14 are patentable as well.

Clarity of claims 2,3,4

Present claim 1 relates to a process of manufacturing a calcium carbonate-containing **slurry** in the presence of one or more zirconium compounds.

Claim 2 refers to claim 1 and is "*characterized in that it is a grinding process*"

Claim 2 lacks clarity as claim 1 is not a grinding process, but a process of manufacturing a calcium carbonate-containing slurry.

Suggestion: Clarity can be achieved by indicating that claim 2 is a process according to claim 1 but further comprises a grinding step.

The same objection an suggestion is made -mutatis mutandis- for claims 3 ("dispersing process") and claim 4 ("concentrating process")

Bitte beachten Sie, dass angeführte Nichtpatentliteratur (wie z. B. wissenschaftliche oder technische Dokumente) je nach geltendem Recht dem Urheberrechtsschutz und/oder anderen Schutzarten für schriftliche Werke unterliegen könnte. Die Vervielfältigung urheberrechtlich geschützter Texte, ihre Verwendung in anderen elektronischen oder gedruckten Publikationen und ihre Weitergabe an Dritte ist ohne ausdrückliche Zustimmung des Rechtsinhabers nicht gestattet.

Veillez noter que les ouvrages de la littérature non-brevets qui sont cités, par exemple les documents scientifiques ou techniques, etc., peuvent être protégés par des droits d'auteur et/ou toute autre protection des écrits prévue par les législations applicables. Les textes ainsi protégés ne peuvent être reproduits ni utilisés dans d'autres publications électroniques ou imprimées, ni rediffusés sans l'autorisation expresse du titulaire du droit d'auteur.

Please be aware that cited works of non-patent literature such as scientific or technical documents or the like may be subject to copyright protection and/or any other protection of written works as appropriate based on applicable laws. Copyrighted texts may not be copied or used in other electronic or printed publications or re-distributed without the express permission of the copyright holder.

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350624 Email: info@ularenad.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, variedades vegetales, marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen, así como sus renovaciones, prórogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias

2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, oposición de marcas, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

de posar, la (los) otorgante(s) le (los) otorgamos (otorgamos) el presente poder a favor de la (los) mencionados (mencionados) para que en el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

En el ejercicio de su mandato los mandatarios arriba mencionados actúen en nombre del (de la) otorgante, en el orden de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá (n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, sociales y/o juicios promovidos por el (la) mandante o en

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of COMPA S.A. VENEZUELANA S.A.

an organization existing under the laws of SWISS

and in present execution of its business activity, domiciled at 42,

BURGERSRAAT, 4665 CHAMBERLIN, SWITZERLAND

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

re proceso de fabricación de productos p.g.mestizaje autologos, verda u en sujeción a disposición sujeta, que cubren materia, marcas y licencias.

1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models, Designs, plant varieties, Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin, as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.

2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.

3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.

4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.

5) To register domain names before the competent entity.

6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.

7) To ratify or not the officious agency.

8) I (we) hereby appoint the above mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at

on this

AA day of

of 2000

_____ / signature

TRADUCCION OFICIAL No. 7

1114

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)
mayor de edad y domiciliado _____
_____ firmó de su puño
y letra el documento que antecede.
2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.
3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____

4. La citada persona jurídica con sede en _____
_____ está legalmente
constituida, que tiene actualmente
existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este
poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que
esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque
he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consol de Colombia debe
autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____
el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)
mayor de edad y domiciliado en _____
_____ firmó en su presencia
el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está
legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consol de Colombia debe
autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Consol de Colombia o ante
quien se compare, debe expedir una certificación dejando constancia
1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce
actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que
otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando
constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten
tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This 11th day of January, 2007
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Dr. Patrick Gane and Matthias Buri
(name of the person who signs the power of attorney)

of legal age and domiciled at Studenweg 8, CH-4852 Rothrist, Switzerland
and at Mätteliweg 20, CH-4852 Rothrist, Switzerland set their hand on the
foregoing document.

2. The grantors are to him personally known and that they have legal capacity
to execute the document.
3. The grantors have executed the foregoing document in their capacity of
Head of R&D and Head of Pigment Engineering
of the juridical person Onya Development AG

4. The mentioned juridical person with place of business at Baslerstrasse 42,
CH-4665 Oftringen, Switzerland is duly organized, has actual legal existence
and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the
scope of its corporate purposes.

5. The grantors have in fact the referred quality and that their representations
are legal and that they are empowered to grant this power of attorney.
6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents
which for such purpose were exhibited to me.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary
Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted
must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation,
2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that
the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered
to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those
circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY
APOSTILLE.



TRADUCCION OFICIAL No. 021062
JUAN PABLO PIEDRAHITA ALONSO
TRANSCRIPTOR E INTERPRETE OFICIAL

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: Swiss Confederation

This public document

2. has been signed by M. Beulward, Mayor

3. acting in the capacity of Mayor of the Canton of Fribourg

4. bears the seal/stamp of the Mayor's office

above mentioned

Certified

5. at Soleure

6. the 15th day of January 2007

7. by Anita Schmid

Office Manager Chancellery

8. under number 16040

9. Stamp/seal:

10. Signature:

[Signature]



Prix: CHF 30.-

071-62

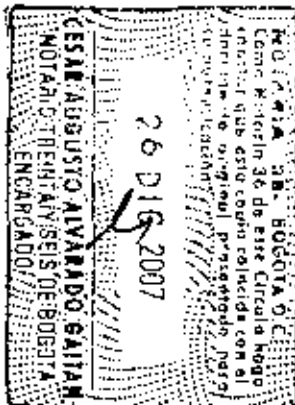
TRADUCCION OFICIAL No. _____

JUAN PABLO ALV. ANITA AGUILERA

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

Nº. 216 DE MARZO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA





Consulado de Colombia

Berna

AUTENTICACION DE FIRMA N°.

109
JUB8

BERNA, 16 DE ENERO DE 2007

El Suscrito Segundo Secretario Encargado
de las funciones consulares de la embajada de la república de Colombia

CERTIFICA

Que la señora *ANITA SCHÜRCH* que autoriza el presente documento, ejercía legalmente en la fecha expresada, las funciones de Oficial de la Cancillería de estado del Cantón de SOLEURE y que la firma y sello que en el documento aparecen como suyos, son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales, de acuerdo con el registro que se lleva en este Consulado.

El Suscrito Segundo Secretario Encargado de las Funciones Consulares de la Embajada, no asume responsabilidad alguna por el contenido del

documento autenticado



CESAR H. ESTRADA MOLINA



• Pagado Impuesto de Timbre: U\$ 9.00

P 886

110

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 07/062 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahíta Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia, por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizado por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución número 718 de 2003.

(Se traduce un Poder, otorgado por la compañía OMYA DEVELOPMENT AG., con fecha 11 de Enero, 2007, certificado notarial y Apostilla No. 16040, escritos en inglés.)

Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

(Dirección en español)

PODER

Yo (nosotros), representantes legales de OMYA DEVELOPMENT AG., sociedad constituida y existente bajo las leyes de SUIZA, y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 42 BASLERSTRASSE, 4665, OFTRINGEN, SUIZA, por el presente por el presente confiero (conferimos) poder especial a favor de a DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMÁN, identificada con cédula de ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá y Tarjeta Profesional 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, identificada con Tarjeta Profesional 36448 y cédula de ciudadanía No 40.017.374 de Tunja, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre de la otorgante la representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo,

Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a la siguiente "PROCESO DE FABRICACIÓN DE PARTÍCULAS PIGMENTARIAS, AUTOPOLIGANTES, SECAS, EN SUSPENSIÓN O DISPERSIÓN, ACUOSAS, QUE SE ENVIEN EN MATERIAS INORGÁNICAS Y LIGANTES"



HQ

1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualesquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: Patentes de Invención, Modelos de Utilidad; Diseños Industriales, variedades vegetales, Marcas, Lemas, Nombres y Enseñas Comerciales y Denominaciones de Origen; así como sus renovaciones, prórrogas, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, cesiones, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia

desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; acciones promovidas por el mandante o contra él.

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.



112

6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, aceptar cláusulas compromisorias, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

8) Así mismo facultamos a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en (EN BLANCO), hoy día 11 de Enero, 2007.

Por: (Firmado) Ilegible (Firmado) Ilegible

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en El Salvador, México, Estados Unidos de América y Venezuela)

Expedido hoy día 11 de Enero, 2007, el suscrito Notario CERTIFICA que:

1). Dr. Patrick Gane y Mathias Buri, (nombre de quienes firman el poder), mayores de edad y domiciliados en Studenweg 8, CH-4852 Rothrist, Suiza, y

Mattel AG, CH- 4852 Rothrist, Suiza, suscribieron el anterior documento.

2) Los signatarios le son conocidos personalmente y tienen capacidad para firmar el documento.

3) Los signatarios han suscrito el anterior documento en sus calidades de Jefe



TRADUCCION OFICIAL No. 577562
JUAN PABLO DEL ROSARIO AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

42

de I & D y Jefe de Ingeniería de Pigmentos de la persona jurídica OMYA DEVELOPMENT AG.

4) La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en 42 BASLERSTRASSE, 4665, OFTRINGEN, SUIZA, *está debidamente constituida*, tiene actualmente existencia legal y el fin para el cual se otorga este poder se encuentra dentro de su objeto social

5) El otorgante tiene en efecto la capacidad referida y su representación es legal y está autorizado para otorgar este poder.

6) Fundamento las certificaciones 3), 4) y 5) en los documentos auténticos que para tal fin me fueron exhibidos.

(Firmado) Ilegible, Notario Público 11.1.07

Nota: El Consulado de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia de: 1) la existencia legal de la sociedad, 2) que cumple actualmente con su objeto social, y 3) que la persona o personas que otorgan este poder están facultadas para hacerlo. El Cónsul también certificará que los tuvo a la vista los documentos que prueban y acreditan tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CÓNsul DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

(Sello Notarial a tinta)

APOSTILLA



TRADUCCION OFICIAL No. 7008
JUAN CARLOS AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
BOGOTÁ DE MARZO 2008
DEL MINISTRO INTERIOR Y DE JUSTICIA

113

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

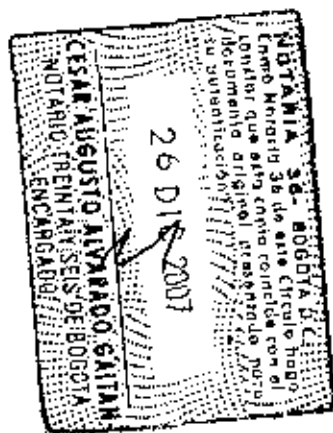
1. País: Confederación Suiza, Cantón de Lucerna
Este documento público
2. Ha sido firmado por Dr. Bernhard Studer
3. Obrando en calidad de Notario Público
4. Lleva el sello/estampilla del Notario Público

CERTIFICADA

5. En Soleure
6. Hoy 15 Enero, 2007
7. Por el ANITA SCHÜRCH, Funcionaria de la Cancillería
8. No. **16040**
9. Sello/Estampilla (Sello)
10. Firma (Firmado) Ilegible

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.
Bogotá, Febrero 13 2007

Juan Pablo Bernal
TRADUCCION OFICIAL No. 17104 2
JUNTA DE FIDELIDAD AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Bogotá 16 de Mayo 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA





No. 07-136142-00000-0000

Fecha: 2007-12-26 15:45:00 Dep. 2020 NULCLACIONE
Tra 11 PATENTILLI Lve 378 PASLNACIONAL
Art. 411 PRESENTACION Folios 114



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Chudia M. Nova Cortes
Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 6, 7 y 10
Commutador: 3 82 08 40
Fax: 360 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

HE
116

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
OMYA DEVELOPMENT AG

REFERENCIA	Radicación No.	7 136142
	Solicitud internacional	PCT/IB2006/001945
	Fecha inicio fase nacional	25/02/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	3934

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CERPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 4/12/2019
jfernand



No. 07-136142-00002-0000

Fecha: 2008-05-09 15:35:59 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE/II Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 11

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

SEÑORES
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

REF: EXPEDIENTE No. 07136142
FECHA DE LA SOLICITUD: DICIEMBRE 26 DE 2007
SOLICITANTE: OMYA DEVELOPMENT AG

ASUNTO: CONTESTACIÓN A REQUERIMIENTO OFICIAL

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 3934 notificado por fijación en lista el día 14 de marzo de 2008, me permito presentar los siguientes documentos:

- El documento en el que consta la CESIÓN del derecho a la patente otorgado por los inventores al solicitante. debidamente legalizados.
- Su traducción oficial al Español debidamente avalada por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

Espero con esto haber dado cabal cumplimiento a lo solicitado por ese despacho y de conformidad con lo indicado en los artículos 3º., inciso 3, 35 inciso 2 y 59 inciso 2 del CCA, al analizar este memorial, atentamente ruego se traten todas las cuestiones planteadas con motivo del mismo.

Señor Superintendente,

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

C.C. 41.654.882 de Bogotá

T.P. 20824

ADM/srr

P. 1076 CLK

118

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 08/209 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahíta Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución número 718 de 2003 y autorizado por el Ministerio de relaciones Exteriores de Colombia.

(Se traduce un documento de Cesión a favor de la compañía OMYA DEVELOPMENT AG, y legalización escritos en Inglés, adjuntos a la Apostilla no. 1213 escrita en portugués y español.)

CLARKE, MODET & Cº.

Colombia

CORREO-ELECTRÓNICO: clarkemodet@clarkemodet.com.co

SANTAFÉ DE BOGOTÁ, AA. 92397, COLOMBIA

CESIÓN

Los suscritos, (en adelante los CEDENTES)

1. BURI, Matthias
2. SCHOELKOPF, Joachim
3. KAESBERGER, Michael

en calidad de inventores/diseñadores de "Proceso para dispersar y/o moler carbonato de calcio concentrado en un medio acuoso usando una solución acuosa que contiene compuestos de zirconio", con domicilio en

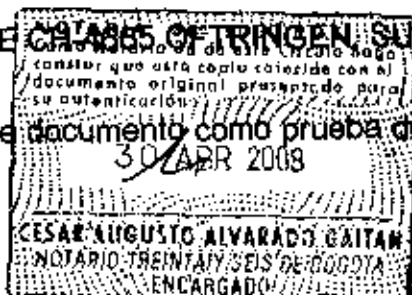
1. MÄTTELIWEG 20, CH-4852 ROTHRIST, Suiza
2. Buechbühlstrasse 3, CH-8956 Killwangen Suiza
3. Schauensee 32, CH-6204 SEMPACH, Suiza

Por el presente declaran que ceden todos y cada uno de los derechos y privilegios que le correspondan o que le puedan corresponder sobre la siguiente invención, diseño industrial o modelo de utilidad **Fase Colombiana PCT/IB2006/001945** a favor de

OMYA DEVELOPMETN AG

con domicilio en 42 BASLERSTRASSE CH-4855 OFTRINGEN, SUIZA

El Cedente y el Cesionario firman este documento como prueba de aceptación de la cesión.



TRADUCCIÓN OFICIAL No. 08/209
JUAN PABLO PIEDRAHÍTA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003

2

114
119

Dada y firmada en CH-Oftringen a los 15 días del mes de Febrero, 2008.

1. (Firmado) BURI, Matthias
2. (Firmado) SCHOELKOPF, Joachim
3. (Firmado) KAESSBERGER, Michael

El Cedente **OMYA DEVELOPMENT AG**

(Firmado) GANE Patrick

(Firmado) MEYER Beat

El Cesionario

(Este documento debe ser otorgado ante Notario Público y legalizado por el Consúl Colombia o mediante Apostilla).

PRIMERA LEGALIZACIÓN OFICIAL

El suscrito, Dr. iur. Hans Widmer, Notario Público de Oftringen (Suiza)

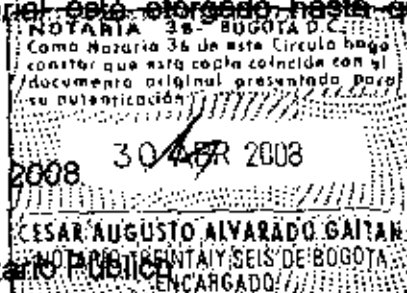
Da fe

1. Que el Sr. Mathias Buri, nacido el 4 de Enero, 1950, ciudadano Suizo, residente en CH-4852 Rothrist (Suiza), reconoció la firma anterior de "BURI Mathias" como la suya propia. El Sr. Mathias Buri se identificó con el pasaporte Suizo Nr. F0226506, expedido el 7 de junio, 2003, en Aarau (Suiza).
2. Por la presente confirmo que – de conformidad con las leyes del Cantón de Aargau (Suiza) mi Sello Notarial está otorgado hasta que cese el ejercicio de mi profesión.

CH- 4665 Oftringen, hoy día 26 de Marzo, 2008.

(Sello Notarial a tinta)

(Firmado) El Notario Público



115
120

SEGUNDA LEGALIZACIÓN OFICIAL

El suscrito, Dr. iur. Hans Widmer, Notario Público de Oftringen (Suiza)

Da fe

1. Que el Dr. Joachim Schölkopf, nacido el 28 de Mayo, 1961, ciudadano Alemán, residente en CH-8956 Kilt-wangen (Suiza), reconoció la firma anterior de "SCHOELKOPF Joachim" como la suya propia. El Dr. Joachim Schölkopf se identificó con el pasaporte Alemán Nr. 3543594302, expedido el 17 de Febrero, 2003, en Berna (Suiza).
2. Por la presente confirmo que – de conformidad con las leyes del Cantón de Aargau (Suiza) mi Sello Notarial está otorgado hasta que cese el ejercicio de mi profesión.

CH- 4665 Oftringen, hoy día 27 de Marzo, 2008.

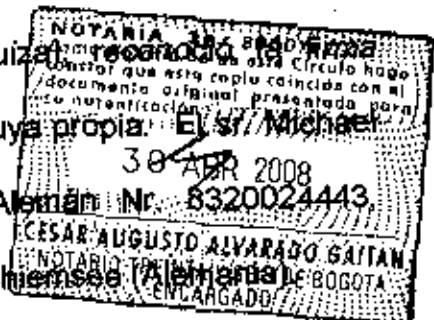
(Sello Notarial a tinta) (Firmado) El Notario Público

TERCERA LEGALIZACIÓN OFICIAL

El suscrito, Dr. iur. Hans Widmer, Notario Público de Oftringen (Suiza)

Da fe

1. Que el Sr. Michael Kässberger, nacido el 27 de Mayo, 1963, ciudadano Alemán, residente en CH-6204 Sempach (Suiza), reconoció la firma anterior de "KÄSSBERGER Michael" como la suya propia. El Sr. Michael Kässberger se identificó con el pasaporte Alemán Nr. 8320024443, expedido el 2 de Febrero, 2001, en Breitbrunn/ Chiemsee (Alemania).



- 124
121
2. Por la presente confirmo que – de conformidad con las leyes del Cantón de Aargau (Suiza) mi Sello Notarial está otorgado hasta que cese el ejercicio de mi profesión.

CH- 4665 Oftringen, hoy día 1 de Abril, 2008.

(Sello Notarial a tinta) (Firmado) El Notario Público

CUARTA LEGALIZACIÓN OFICIAL

El suscrito, Dr. iur. Hans Widmer, Notario Público de Oftringen (Suiza)

Da fe

1. Que Omya Development AG, (Omya Development SA) (Omya Development Ltd), con oficinas en CH- 4665 Oftringen, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Suiza, está en la lista del Registro Mercantil del Cantón de Aargau bajo el Número de Registro CH- 400.3.024.944-2.
2. La autenticidad de la firma Omya Development AG firma de GANE Patrick y de MEYER Beat
3. Beat Meyer, nacido el 23 de Mayo, 1964, ciudadano Suizo residente en CH-4543 Deitingen (Suiza), a quien conozco personalmente, reconoció la firma anterior, que obliga a la firma Omya Development AG de Oftringen con su propia firma.
4. Por la presente confirmo que – de conformidad con las leyes del Cantón de Aargau (Suiza) mi Sello Notarial está otorgado hasta que cese el

